N° d'enregistrement au C.N.R.S.
A.O. 12 539

THESE de DOCTORAT d'ETAT

ès Sciences Physiques

présentée

à l'UNIVERSITE PIERRE ET MARIE CURIE

– PARIS VI –

par

Michel JORDA

pour obtenir le grade de

DOCTEUR ès SCIENCES

ETUDE DE LA VITESSE DE DISSOLUTION DE PARTICULES SOLIDES DISPERSEES. MISE AU POINT D'UNE METHODE DE CALCUL POUR L'ANALYSE DES COURBES CINETIQUES. EXTENSION A L'ETUDE DE CINETIQUES COMPOSEES.

Soutenue le 20 Mai 1976

Jury :	MM.	SCHAAL	Président
		BEN AIM	
	Mme	BONNELLE	Examinateurs
	MM.	KIKINDAI	
		LEGER	

N° d'enregistrement au C.N.R.S.
A.O. 12 539

THESE de DOCTORAT d'ETAT

ès Sciences Physiques

présentée

à l'UNIVERSITE PIERRE ET MARIE CURIE

– PARIS VI –

par

Michel JORDA

pour obtenir le grade de

DOCTEUR ès SCIENCES

ETUDE DE LA VITESSE DE DISSOLUTION DE PARTICULES SOLIDES DISPERSEES. MISE AU POINT D'UNE METHODE DE CALCUL POUR L'ANALYSE DES COURBES CINETIQUES. EXTENSION A L'ETUDE DE CINETIQUES COMPOSEES.

Soutenue le 20 Mai 1976

Jury :	MM.	SCHAAL	Président
		BEN AIM	
	Mme	BONNELLE	Examinateurs
	MM.	KIKINDAI	
		LEGER	

UNIV.
LEIDEN
BIBL.

Que Monsieur le Professeur SCHAAL, pour l'intérêt qu'il n'a cessé de porter à mes recherches et pour son soutien jusqu'à la présentation de cette thèse, trouve ici l'expression de mes remerciements sincères et respectueux.

Que Monsieur le Professeur BEN AIM et Madame le Professeur BONNELLE qui ont bien voulu examiner mon travail acceptent aussi mes remerciements.

Cette thèse a pu être menée à bien grâce à une bourse du groupe Péchiney Ugine Kuhlman; que Monsieur LEGER, membre du jury, ainsi que Messieurs CRUSSARD, BOUTONNET et MEYER, pour l'intérêt et la confiance accordés, soient ici remerciés.

Que Monsieur le Professeur KIKINDAI, Directeur du Laboratoire de Chimie Nucléaire Appliquée de l'Ecole Centrale des Arts et Manufactures, qui a guidé mes travaux et a toujours été pour moi un conseiller bienveillant et disponible, soit assuré, ainsi que Madame KIKINDAI, de ma très profonde et très respectueuse gratitude.

Je voudrais adresser encore mes remerciements amicaux au Personnel du Laboratoire, et plus particulièrement à Monsieur VIERS et Madame VUARCHEX pour l'aide qu'ils m'ont apportée.

Digitized by the Internet Archive
in 2026

https://archive.org/details/IA41548114_0027

S O M M A I R E

Pages

Résumé - Conclusions..... i

Paramètres et symboles..... v

I - BIBLIOGRAPHIE..... 1

I - 1°) ETUDES EN TERMES DE CINETIQUE DIFFUSIONNELLE..... 1

I - 2°) ETUDES EN TERMES DE MECANIQUE DES FLUIDES..... 9

II - ORIGINALITE DE NOS TRAVAUX ET SUPPORT MATHEMATIQUE..... 17

II - 1°) METHODE EXPERIMENTALE..... 17

II - 2°) EQUATIONS DE DISSOLUTION DE PARTICULES SOLIDES DISPERSEES..... 18

II-2-a) Grains homogènes de forme compacte..... 20

II-2-b) Grains homogènes de forme allongée..... 22

II-2-c) Grains homogènes en forme de disque..... 23

II-2-d) Conclusions..... 24

II - 3°) TRAITEMENT DES COURBES CINETIQUES..... 26

II-3-a) Description du modèle mathématique..... 26

II-3-b) Rappel des paramètres cinétiques employés..... 27

II-3-c) Optimisation numérique par calculateur..... 28

II-3-d) Traitement simplifié des courbes cinétiques... 34

II - 4°) CONCLUSIONS..... 36

III - MISE AU POINT DES MOYENS D'ETUDE..... 38

III - 1°) DESCRIPTION DU DISPOSITIF EXPERIMENTAL..... 38

III - 2°) TENTATIVE DE MODELISATION DE LA REPONSE DE L'APPAREILLAGE..... 40

III - 3°) RECHERCHE ANALOGIQUE DU DOMAINE DES VITESSES DE DISSOLUTION SUSCEPTIBLES D'ETRE ETUDIEES..... 42

III - 4°) CONCLUSIONS..... 47

IV - APPLICATION A LA DISSOLUTION DES SUBSTANCES CRISTALLISEES.. 48

IV - 1°) DISSOLUTION DU SULFATE DE CUIVRE..... 48

IV-1-a) Influence de l'agitation..... 50

IV-1-b) Influence de la taille des particules..... 57

IV-1-c) Comparaison avec les résultats de la littérature. Conclusions..... 62

IV - 2°) DISSOLUTION DU PERMANGANATE DE POTASSIUM..... 64

IV-2-a) Aiguilles de grande longueur..... 65

IV-2-b) Aiguilles courtes..... 65

IV - 3°) CONCLUSIONS..... 66

V - APPLICATION A LA DISSOLUTION DU TRIOXYDE D'URANIUM..... 68

V - 1°) PREPARATION DU TRIOXYDE D'URANIUM ET OBSERVATIONS PRELIMINAIRES..... 69

V - 2°) INFLUENCE DE L'AGITATION. RECHERCHE D'UNE VALEUR MOYENNE POUR L'EXPOSANT N..... 71

Pages

V - 3°) INFLUENCE DE L'ACIDITE..... 74

V-3-a) Attaque par l'acide sulfurique..... 74

V-3-b) Attaque par l'acide perchlorique..... 76

V-3-c) Discussion..... 78

V - 4°) INFLUENCE DE LA TEMPERATURE..... 79

V - 5°) COMPARAISON AVEC LES RESULTATS DE LA LITTERATURE. 81

V - 6°) CONCLUSIONS..... 84

VI - EXTENSION DU TRAITEMENT MATHEMATIQUE AU CAS DE CINETIQUES SIMULTANEES ET INDEPENDANTES..... 86

VI - 1°) DESCRIPTION DE LA METHODE..... 87

VI - 2°) RECHERCHE DES COEFFICIENTS DE VITESSE RESPECTIFS DE DEUX CINETIQUES SIMULTANEES..... 90

VI-2-a) Même pondération des fractions composantes $A_1 = A_2 = 1/2$..... 91

VI-2-b) Autres pondérations des fractions composantes 97

VI - 3°) RECHERCHE DE LA PONDERATION DES CINETIQUES COMPOSANTES..... 98

VI - 4°) CONCLUSIONS..... 101

Références bibliographiques..... 103

RESUME - CONCLUSIONS

Les études menées jusqu'à présent sur la dissolution d'une phase solide en milieu liquide reposent soit sur des équations très simples faisant intervenir la vitesse de diffusion des réactifs au voisinage de l'interface, soit sur des corrélations semi-empiriques entre paramètres régissant la dissolution, inspirées de la mécanique des fluides. Dans les deux cas, pour des raisons liées aux méthodes expérimentales et à la difficulté de chiffrer précisément l'évolution de l'aire de l'interface réactionnelle, les chercheurs se sont surtout attachés à mesurer la vitesse de dissolution dans ses premiers instants ou du moins sur un intervalle de temps n'entraînant qu'une variation modérée de la fraction dissoute et donc de la surface exposée.

Nous avons apporté notre contribution à l'étude de la dissolution d'un solide en phase aqueuse, en nous attachant au cas où le solide est constitué de particules, dispersées dans le réacteur par l'action d'un agitateur en rotation. Nous avons mis au point un système d'analyse colorimétrique continue de la solution pour suivre la dissolution dans sa totalité et sans altération. Pour dépouiller les courbes cinétiques, enregistrées simultanément, nous avons développé une méthode d'optimisation à deux paramètres, ne requérant qu'un calculateur numérique de petite taille. Cette méthode s'appuie sur l'équation différentielle:

$$\frac{dx}{dt} = K\ (\ 1 - x\ )^n$$

et permet d'attacher à une courbe expérimentale le couple (n, K) optimal. L'exposant n joue le rôle d'un "ordre" apparent et traduit la rapidité avec laquelle la vitesse de dissolution diminue lorsque la fraction dissoute augmente. K a la signification d'un paramètre de vitesse.

Pour les substances cristallisées (sulfate de cuivre, permanganate de potassium) et moyennant une agitation suffisamment intense (domaine d'agitation efficace), nous avons montré la validité de l'hypothèse selon laquelle la vitesse d'avance de l'interface solide-liquide reste constante pendant toute la dissolution. On retrouve bien pour l'exposant optimal, la valeur prévue par la théorie:

- 2/3 pour des grains de forme compacte (sphère, cube....).
- 1/2 pour des grains en forme d'aiguilles.

Ces résultats supposent la quantité de solide suffisamment faible pour que la concentration finale de la solution soit négligeable devant la concentration à saturation. C'est la situation retenue pour l'ensemble de nos travaux. Le cas n = 2/3 équivaut à la " loi de la racine cubique", bien connue, mais vérifiée ici sur un très vaste intervalle de dissolution (10 à 90 p.cent). Il correspond à une réduction homothétique des grains à vitesse constante.

Pour des grains de forme compacte, en faisant croître la vitesse de rotation ω de l'agitateur, nous avons mis en évidence trois domaines d'agitation que nous avons appelés "inefficace", "critique", "efficace". L'exposant optimal décroît à partir d'une valeur élevée ($n_{opt} > 1$) dans le premier domaine, passe par un minimum ($n_{opt} < 2/3$) dans le second, pour tendre vers la valeur 2/3 dans le domaine d'agitation efficace. Cette variation est caractéristique des phases successives de la mises en suspension des grains sous l'effet de l'agitation.

A l'aide du paramètre cinétique K_{opt}, il n'est possible de comparer que des courbes expérimentales dont les exposants optimaux sont peu différents. Dans le cas contraire (par exemple, étude de l'influence de l'agitation), la comparaison,plus superficielle, est encore possible. Nous avons choisi comme paramètre de vitesse pour cette comparaison, la grandeur $1/t_{0,25}^{0,85}$,inverse du temps mis par la réaction pour que la fraction dissoute passe de 0,25 à 0,85. Dans le cas où la dissolution répond à l'exposant 2/3, on montre - et l'expérience confirme - que:

$$K_{opt} \cdot t_{0,25}^{0,85} = 1,13$$

La vitesse de dissolution, très faible dans le domaine d'agitation inefficace (grains immobiles sur le fond du réacteur), croît rapidement dans le domaine critique pour atteindre une valeur très faiblement croissante dans le domaine efficace (grains totalement en suspension).

Nous proposons pour vitesse spécifique de dissolution du sulfate de cuivre à 25.0°C, en réacteur agité efficacement, la valeur:

$$k = 1,6 \text{ mg/cm}^2/\text{s}$$

qui correspond au coefficient de transfert de masse:

$$k_{tm} = 0,32 \text{ cm/mn}$$

Nous avons poursuivi nos travaux par l'étude d'une dissolution avec réaction chimique: celle du trioxyde d'uranium dans l'acide sulfurique. L'étude de l'influence de l'agitation montre une incidence comparable à celle mesurée avec le sulfate de cuivre. En revanche, la valeur de l'exposant optimal ne converge pas vers 2/3 mais vers une valeur sensiblement plus élevée. Cette valeur élevée traduit le ralentissement plus rapide que prévu de la vitesse de dissolution. Nous avons attribué ce phénomène à la désagrégation des grains d'oxyde, importante en début d'attaque. Nous n'avons plus accès, dans ces conditions, à la valeur absolue de la vitesse spécifique de dissolution du trioxyde d'uranium.

Nous avons montré que la vitesse de dissolution du trioxyde est proportionnelle à la concentration en ions H^+ dans la solution, tant que celle-ci n'excède pas 0,25 N. Au delà, une augmentation de l'acidité se traduit par une augmentation moins que proportionnelle de la vitesse de dissolution.

Notre étude de l'influence de la température révèle le passage graduel entre 25 et 65°C d'un domaine où diffusion des ions H^+ et réaction chimique

à l'interface contrôlent conjointement la dissolution (E = 7 kcal/mole), à un domaine où la cinétique est régie essentiellement par la diffusion (E = 3 kcal/mole).

Nous avons montré que la méthode de calcul développée pour l'analyse des courbes cinétiques permet aussi de distinguer les vitesses d'évolution de deux cinétiques superposées dont on connaît les exposants respectifs. Elle nécessite au préalable le tracé des courbes d'étalonnage adéquates. Nous avons illustré et confirmé cette théorie par l'étude de la dissolution d'un mélange de deux fractions de sulfate de cuivre ayant des tailles de particules différentes.

La recherche de l'exposant optimal d'une cinétique ne donne pas d'informations directes sur le mécanisme de la réaction. C'est en revanche un outil puissant pour vérifier la légitimité d'une hypothèse sur ce mécanisme ou attirer l'attention sur un phénomène secondaire.

Tous les calculs développés dans ce travail peuvent être appliqués directement aux cinétiques en milieu homogène qui répondent à l'équation différentielle:

$$\frac{dx}{dt} = - K x^n$$

PARAMETRES ET SYMBOLES

a, b, A_i	constantes
C	concentration massique du soluté
C_S	concentration massique à saturation de la solution
C_0, C_f	concentrations caractéristiques
d	diamètre de particule
D	coefficient de diffusion du soluté
D_l	débit de liquide dans le circuit de mesure colorimétrique
g	accélération de la pesanteur
h	hauteur de liquide (simulation hydraulique)
i, p	indices
k_i, K_i	paramètres cinétiques
k_{tm}	" coefficient"de transfert de masse
K_{opt}	paramètre cinétique optimal pour représenter une dissolution
m, M	masses du solide à l'instant t
m_o, m_s	masses caractéristiques
n	exposant cinétique
n_{opt}	exposant optimal pour représenter une dissolution
N	normalité acide, nombre de grains
P	puissance d'agitation (bibliographie)
r	rayon d'un grain
s	surface d'un grain
S	aire de l'interface réactionnelle, généralement assimilée à la surface extérieure du solide.
t	temps
T	température absolue
u	vitesse d'avance de l'interface réactionnelle
v	volume d'un grain; vitesse de particule (bibliographie)

V	volume de la phase liquide
V_m	volume équivalent du circuit de mesure colorimétrique
x	fraction de solide dissous
y	variable cinétique (bibliographie)
α	constante de proportionnalité
δ	épaisseur de la couche limite moyenne entourant le solide
ε_λ	coefficient d'extinction molaire
μ	viscosité dynamique de la phase liquide
ν	nombre de moles
ρ_S	masse volumique de la phase solide
ρ	masse volumique de la phase liquide
$\Delta\rho$	différence de masse volumique entre solide et liquide
σ , Σ	section d'orifice, de tube (analogie hydraulique)
Θ	température Celsius
ω	vitesse de rotation de l'agitateur

Nombres sans dimension (bibliographie)

$N_{Ra} = \frac{d^3 \, g \, \Delta\rho}{D \, \mu}$ nombre de RAYLEIGH

$N_{Re} = \frac{d \, v \, \rho}{\mu}$ nombre de REYNOLDS

$N_{Sc} = \frac{\mu}{\rho \, D}$ nombre de SCHMIDT

$N_{Sh} = \frac{k_{tm} \, d}{D}$ nombre de SHERWOOD

Paramètres cinétiques de notre étude

k	vitesse de dissolution par unité de surface ($M\ L^{-2}\ T^{-1}$)
k_{tm}	" coefficient" de transfert de masse ($L\ T^{-1}$)
K	paramètre de vitesse de dissolution du modèle cinétique à optimiser (T^{-1})
u	vitesse d'avance de l'interface réactionnelle ($L\ T^{-1}$)

I BIBLIOGRAPHIE

I - 1°) Etudes en termes de cinétique diffusionnelle

Les premières tentatives de modélisation de la cinétique des réactions solide-liquide remontent à la fin du siècle dernier. Peu après SHCHUKAREV (1896 - S1), NOYES et WHITNEY (1897 - N3) proposent l'équation:

$$\frac{dC}{dt} = k_1 (C_s - C) \qquad (1)$$

avec:

- C = concentration de la solution à l'instant t
- C_s = concentration de la solution saturée
- k_1 = constante

pour rendre compte de la dissolution dans l'eau de bâtonnets frittés d'acide benzoïque ou de chlorure de plomb.

De 1900 à 1908, BRUNER et TOLLOCZKO (B4) poursuivent ces études. Ils étendent la validité de l'équation à la dissolution des corps plus solubles (en particulier le chlorure de sodium) et montrent que la constante de vitesse k_1 peut s'écrire $k_2.S$, où S est l'aire de l'interface solide-liquide, k_2 dépendant en outre de la vitesse d'agitation, de la température, de la structure de surface du solide et du dispositif expérimental. Soit:

$$\frac{dC}{dt} = k_2 S (C_s - C) \qquad (2)$$

A la même époque, BRUNNER E. (1904 - B5), travaillant avec NERNST, tente de relier la constante de vitesse k_2 au coefficient de diffusion. S'appuyant sur la loi de FICK:

$$\frac{dm}{dt} = - D\ S\ \text{grad}\ C \qquad (3)$$

et admettant que l'étape limitante du processus est la diffusion des espèces chimiques à travers la couche limite de solution concentrée entourant le solide (saturée à son contact):

$$\text{grad}\ C = \frac{C_s - C}{\delta}$$

il conclut:

$$k_2 = \frac{1}{V} \cdot \frac{D}{\delta} \qquad (4)$$

avec:

D = coefficient de diffusion

δ = épaisseur de la couche limite

V = volume du liquide

BRUNNER s'attache à la détermination de la couche limite et avance l'ordre de grandeur de 10 µm.

Simultanément, NERNST (1904 -N2) généralise cette théorie en l'étendant aux dissolutions avec réaction chimique. Le réactif - par exemple les ions H^+ dans le cas de l'attaque du carbonate de calcium par de l'acide dilué - doit d'abord traverser la couche de produits de réaction entourant le solide. Le gradient, moteur du mécanisme, est ici:

$$\text{grad}\ C = \frac{C - C_{if}}{\delta} \qquad (5)$$

où C est la concentration du réactif (ions H^+) au sein de la solution et

C_{if} sa concentration à l'interface solide-liquide.

Cette théorie repose sur l'hypothèse que l'équilibre chimique à l'interface réactionnelle des systèmes hétérogènes est atteint pratiquement instantanément en comparaison de la vitesse des processus de diffusion qui l'accompagnent. Elle a été confirmée par les expérimentateurs pour de nombreux cas (voir HIXSON et CROWELL - H5), même si l'existence d'une couche saturée liée au solide prête à discussion (WILDERMANN 1909 - W1). Il est évident que cette théorie devient caduque si une réaction chimique lente vient ralentir la diffusion par réduction du gradient de concentration. NERNST avait proposé:

$$C_{if} = 0$$

traduisant ainsi l'instantanéité de la réaction chimique. Entre 1910 et 1920 de nombreux chercheurs: BERTHOUD(B3), HEYMANN(H3), VAN NAME et HILL(V2), VALENTON(V1)... poursuivent ces investigations et montrent que cette hypothèse est très souvent erronée.

D'une façon générale, on écrira pour les espèces concernées, l'égalité des vitesses d'arrivée et de consommation. Dans le cas simple où un seul constituant est limitant et où sa disparition à la surface du solide, après diffusion, est du premier ordre, on obtient les équations:

$$\frac{dm}{dt} = \frac{D}{\delta} S (C - C_{if}) = k S C_{if}$$

d'où:

$$C_{if} = \frac{D/\delta}{k + D/\delta} C$$

soit:

$$\frac{dm}{dt} = \frac{k \cdot D/\delta}{k + D/\delta} .S.C \qquad (6)$$

équation qui redonne, comme cas limites, les équations cinétiques d'une réaction chimique de premier ordre ($k \ll D/\delta$) ou d'une dissolution obéissant à la loi de BRUNNER-NERNST ($D/\delta \ll k$).

Depuis lors, il est devenu classique de séparer les réactions solides-liquides en deux catégories:

- La première, pour laquelle les phénomènes de diffusion sont lents par rapport aux réactions chimiques. La diffusion est alors l'étape limitante de la cinétique. Le paramètre de vitesse k_2 , inversement proportionnel à δ dans la théorie de NERNST, dépend fortement de la vitesse d'agitation de la phase liquide (une plus grande agitation réduisant l'épaisseur de la couche limite). Mais k_2 dépend peu, comme D, de la température (énergie d'activation, suivant la théorie d'ARRHENIUS, de l'ordre de la kilocalorie par mole pour les solutions aqueuses).

- La deuxième, pour laquelle la vitesse de dissolution est limitée par la lenteur des réactions chimiques. La vitesse d'agitation est alors sans grande influence sur la vitesse de dissolution, qui devient en revanche, fortement sensible à la température (énergie d'activation de l'ordre de la dizaine de kilocalories par mole).

Il est évident qu'entre ces deux pôles, toutes les situations intermédiaires sont possibles et pour un système donné, l'une ou l'autre tendance peut prédominer suivant les conditions expérimentales (agitation, température, pH ....).

BRUNNER affirme que le paramètre k_2 est proportionnel à la vitesse de rotation de l'agitateur ω (ce qui revient à dire que δ est inversement proportionnel à cette vitesse). Plus généralement, on a proposé des relations de la forme:

$$k_2 = \alpha \omega^p$$

pour relier la constante de vitesse k_2 à la vitesse de rotation ω, p étant un nombre compris entre zéro et un, dépendant de la réaction étudiée et du dispositif expérimental. JABLEZYNSKI (1908 - J1) semble être le premier à avoir proposé cette relation, souvent reprise par la suite (voir HIXSON et CROWELL - H4) avec différentes valeurs simples pour p (2/3, 3/5, 4/5, 1). Elle ne saurait cependant décrire que certains domaines restreints de variation de ω . Le choix de ω parmi les nombreux paramètres qui interviennnent dans la caractérisation de l'agitation auxquels, pour la plupart, il est impossible d'assigner une valeur numérique significative n'est qu'une commodité largement employée par les expérimentateurs. REID et ses élèves (1923-1926- H8) croient pouvoir distinguer ainsi trois classes parmi les réactions chimiques:

- celles pour lesquelles la vitesse de réaction est sensiblement proportionnel à ω ($p = 1$ dans la formule précédente).
- celles pour lesquelles la vitesse est proportionnelle à ω, au delà d'un certain seuil ($\omega > \omega_1$).
- celles dont la vitesse ne dépend pas de ω.

Il faut noter que leurs réacteurs sont munis de cloisons assurant une agitation importante.

En 1931, HIXSON et CROWELL (H7), s'appuyant sur la "loi de la racine cubique" qu'ils proposent pour tenir compte de la réduction de surface

du solide au cours de la dissolution, et sur laquelle nous reviendrons, tentent de dépasser la seule influence du paramètre ω . Après avoir défini un dispositif expérimental standard (agitateur - une simple palette - et réacteur) qui servira de référence, ils étudient, outre l'influence de ω, celle de l'agitateur - taille et forme - et plus généralement celle du dispositif expérimental. Ils distinguent trois régimes d'agitation pour les dissolutions en milieu dispersé:

- " passif" : les particules solides restent immobiles au fond du bécher, là où elles sont tombées.
- " circulaire": les grains tendent à se rassembler en tas, vers le centre du bécher et se déplacent en cercle autour de celui-ci.
- " turbulent": les grains suivent le brassage général.

Les vitesses de rotation, limites de ces domaines (50 et 150 tours/mn dans le cas du dispositif de référence), dépendent bien évidemment du type d'agitateur.

L'agitateur en forme d'hélice n'apporte guère d'avantages par rapport à la simple palette. La turbine (trois palettes en forme de spirale logarithmique, maintenues entre deux disques horizontaux percés d'un trou central) présente un intérêt pour son efficacité en régime "circulaire", mais le perd en régime "turbulent".

Ces résultats, difficiles à traduire quantitativement confirment en quelque sorte les résultats de WOOD, WHITTEMORE et BADGER (1922 - W2), étudiant par conductimétrie la dilution d'une solution concentrée de sel dans une cuve contenant de l'eau. Ils avaient conclu que la simple plaquette au bout d'une tige ("paddle") était plus efficace qu'on le croyait généralement, et que ni l'aspect visuel de l'agitation ni la puissance consommée

n'étaient des critères satisfaisants pour juger de la qualité de l'agitation.

Dans l'étude de la dissolution des substances cristallisées, l'apport essentiel de HIXSON et CROWELL (H5 et H6) demeure cependant la mise en forme mathématique de la loi dite "de la racine cubique", déjà ébauchée par MURPHEE(1923 - M1). Reprenant l'équation de NOYES et WHITNEY, telle qu'elle apparait après les travaux de BRUNER et TOLLOCZKO, ils écrivent:

$$\frac{dm}{dt} = - K \cdot S \cdot (C_s - C) \qquad (7)$$

en désignant par m la masse du cristal et S sa surface, considérée comme une variable (HIXSON et CROWELL utilisent en réalité le poids W du cristal. La notation en terme de"masse" que nous avons adoptée ne change rien à l'idée). Avec pour hypothèse de base, la réduction homothétique du cristal au cours de la dissolution, ils ramènent les caractéristiques du système hétérogène à l'instant t à la masse du solide. S varie alors comme la puissance deux tiers de m. L'équation précédente devient:

$$\frac{dm}{dt} = - \frac{K_1}{V} m^{2/3} (m_s - m_o + m) \qquad (8)$$

Forts de ces hypothèses et intégrant l'équation (8) dans le cas général (hormis $m_s = m_o$), ils aboutissent à l'équation cinétique :

$$K_1 t = \frac{V}{a^2} \left(\sqrt{3} \operatorname{Arc\,tg} \frac{2\sqrt{3}\, a\,(b-y)}{3a^2 + (2b-a)(2y-a)} + 1{,}1513 \log \frac{(a+b)^2 (a^2 - av + y^2)}{(a+y)^2 (a^2 - ab + b^2)} \right) \qquad (9)$$

en supposant qu'à l'instant initial, la concentration en solution soit nulle.

Les notations en sont:

K_1 = constante

V = volume de solution

$a = (m_s - m_o)^{1/3}$

$b = m_o^{1/3}$

$y = m^{1/3}$

avec m_s : masse du cristal qui conduirait par dissolution totale, à la saturation exacte de la solution de volume V.

m_o : masse initiale du cristal

avec m : masse du cristal à l'instant t

On peut déduire de cette équation, délicate à manier, deux cas particuliers auxquels vient s'ajouter celui où a est nul.

α) $m_o = m_s$

a est alors nul et il faut repartir de l'équation (8) qui devient:

$$\frac{dm}{dt} = - \frac{K_1}{V} . m^{5/3} \qquad (10)$$

soit, après intégration et avec les notations de l'équation (9):

$$K_1 t = \frac{3}{2} V \left(\frac{1}{y^2} - \frac{1}{b^2} \right) \qquad (11)$$

β) $m_o << m_s$

La concentration de la solution varie d'une quantité négligeable devant la concentration à saturation. $m_s - m_o + m$ est constante et la vitesse de dissolution est directement proportionnelle à la surface, soit:

$$\frac{dm}{dt} = - K_3 m^{2/3} \qquad (12)$$

$$K_4 t = m_o^{1/3} - m^{1/3} \qquad (13)$$

qu'on écrira, avec les notations de l'équation (9):

$$y = - K_4 t + b$$

Nous développerons ultérieurement ce cas particulier qui correspond aux conditions expérimentales dans lesquelles nous nous sommes placés.

γ) Surface de réaction constante

On retrouve dans ce cas, la forme initiale de la loi de NOYES et WHITNEY

$$\frac{dC}{dt} = K_1 \left(C_s - C \right)$$

soit:

$$K_1 t = \text{Log } C_s - \text{Log} \left(C_s - C \right) \qquad (14)$$

que l'on peut écrire aussi:

$$K_1 t = \text{Log } m_s - \text{Log} \left(m_s - m_o + m \right)$$

I - 2°) Etudes en termes de mécanique des fluides

A côté de ces travaux déjà anciens, mais auxquels peu de choses fondamentales ont été ajoutées jusqu'à nos jours, et qui s'appuient directement sur des mécanismes diffusionnels à travers d'hypothétiques couches limites, on trouve dans la littérature le compte-rendu d'abondants travaux reposant sur une démarche toute différente. Comme pour les transferts de chaleur, de nombreux chercheurs ont tenté de relier de façon plus ou moins empirique, à l'aide de grandeurs sans dimension, les paramètres régissant dispersion des grains et transferts de masse pour les réactions solide-liquide en réacteurs agités. Les corrélations ainsi obtenues apportent un support mathématique et quelque peu d'unité à un grand nombre de mesures réalisées indépendamment les unes des autres et sur des systèmes différents. Elles permettent en outre d'extrapoler à des installations de grande taille, les résultats

obtenus à l'aide de dispositifs expérimentaux réduits.

En 1966 et 1967, V. UHL et J. GRAY (U1) publient deux livres -"Mixing, theory and practice"- qui constituent une synthèse des travaux menés jusqu'à cette date par bon nombre de chercheurs, en particulier sur l'agitation des systèmes hétérogènes et le transfert de masse, lié ou non à des réactions chimiques.

Le coefficient de transfert de masse k_{tm} est défini par l'équation:

$$\frac{d\nu}{dt} = - k_{tm} S (C - C_{if}) \qquad (15)$$

avec:

- $d\nu$: nombre de moles de soluté passant dans la phase considérée pendant le temps dt.
- S : aire de l'interface
- C : concentration molaire en soluté au sein de la solution
- C_{if}: concentration en soluté à l'interface.

Les relations entre ce coefficient et les autres paramètres régissant le transfert ont souvent été exprimées par des équations de la forme:

$$k_{tm} \cdot \frac{d}{D} = k_3 \left(\frac{dv\rho}{\mu}\right)^a \left(\frac{\mu}{\rho D}\right)^b \qquad (16)$$

où d et v sont une longueur et une vitesse caractérisant le solide, D le coefficient de diffusion du soluté, ρ et μ la densité et la viscosité dynamique du fluide, k_3 une constante de proportionnalité, a et b deux exposants, fonctions des conditions expérimentales. En termes de nombres sans dimension, on écrit traditionnellement:

$$N_{Sh} = k_3 (N_{Re})^a (N_{Sc})^b \qquad (17)$$

N_{Sh} étant le nombre de SHERWOOD (kd/D), N_{Re} le nombre de REYNOLDS de la

particule ($dv\rho/\mu$) et N_{Sc} le nombre de SCHMIDT ($\mu/\rho D$). Les exposants a et b ainsi que la constante k_3 , parfois déterminés de façon théorique ou semi-empirique, sont le plus souvent ajustés à l'aide des résultats expérimentaux.

Des corrélations ont été développées tant pour les transferts de chaleur que de masse, entre des "particules" gazeuses, liquides ou solides en mouvement dans un fluide. Nos propos pourraient donc être étendus à des situations plus générales; nous les centrerons, dans un souci de simplification et de clarté, sur le cas qui est le nôtre: transfert de masse entre des particules solides et un liquide.

Une approche théorique peut être développée si l'on suppose les particules symétriques par rapport à un axe parallèle au déplacement et en chute libre dans le fluide.

- Si $N_{Re} < 1$, on montre (STOKES - S2) que:

$$N_{Sh} = 0,99 \ (N_{Re})^{1/3} \ (N_{Sc})^{1/3} \qquad (18)$$

Une équation de cette forme a été vérifiée par AKSEL'RUD (A1) pour la dissolution des sphères solides.

- Si $N_{Re} > 1$, l'équation de NAVIER-STOCKES ne peut plus être résolue explicitement, mais moyennant certaines hypothèses supplémentaires (CALDERBANK - C1), il devient:

$$N_{Sh} = 0,62 \ N_{Re}^{1/2} \ N_{Sc}^{1/3} \qquad (19)$$

Cette valeur numérique de la constante de proportionnalité suppose le non-décollement du fluide à la surface de la sphère. Dans l'hypothèse contraire, on trouve pour k_3 la valeur 0,56, d'où la relation:

$$N_{Sh} = 0,56 \ N_{Re}^{1/2} \ N_{Sc}^{1/3} \qquad (20)$$

utilisée la première fois par FROESSLING (F5).

Si la phase solide est maintenue mécaniquement en suspension, il faut distinguer deux cas, suivant l'intensité de l'agitation. Si elle n'excède pas la valeur minimum nécessaire pour maintenir toutes les particules en suspension, nous sommes dans une situation comparable à celle des grains en chute libre. Les relations liant la vitesse de transfert aux paramètres physiques et hydrodynamiques du système auront la même forme. Ce sont les forces de gravité qui déterminent la cinétique du transfert; la différence de densité $\Delta\rho$ entre le solide et le liquide joue un rôle important. Si on augmente l'intensité de l'agitation au-delà de cette valeur, il devient nécessaire de tenir compte des turbulences dont l'influence devient prépondérante sur celle des forces de la pesanteur. Une autre approche s'impose.

α) Particules en suspension. Transfert régi par des forces de gravité.

Les résultats présentés pour des sphères se mouvant librement sous l'effet de la pesanteur au sein du fluide, peuvent être étendus au cas de sphères maintenues en suspension si, comme le propose ALLEN (A2), on adopte pour vitesse caractérisant le mouvement de la particule par rapport au liquide, la valeur:

$$v_r = \frac{1}{4} \left(\frac{(\Delta\rho)^2 \, g^2}{\rho \, \mu} \right)^{1/3} . \, d \qquad (21)$$

avec les notations déjà précisées.

La relation de FROESSLING (20) devient, tous calculs faits:

$$k_{tm} . N_{Sc}^{2/3} = 0{,}28 \left(\frac{\Delta\rho \, g \, \mu}{\rho^2} \right)^{1/3} \qquad (22)$$

et peut s'écrire aussi:

$$N_{Sh} = 0{,}28 \, N_{Ra}^{1/3} \qquad (23)$$

où N_{Ra} est le nombre de RAYLEIGH: ($N_{Ra} = d^3 \Delta\rho\, g / D\mu$) (23)

A partir de nombreux résultats disponibles dans la littérature, CALDERBANK (C1) obtient une relation semblable, au coefficient 0,28 près, qui devient 0,31 tandis que FRIEDLANDER (F1) s'appuyant sur l'équation de NAVIER - STOKES linéarisée propose le coefficient 0,34.

En se rappellant que:

$$N_{Sc} = \frac{\mu}{D\rho}$$

on peut écrire l'équation (22):

$$k_{tm} = Cte \times \left(\frac{D^2\, \Delta\rho\, g}{\mu}\right)^{1/3} \qquad (24)$$

Sous cette forme, il est clair que le coefficient de transfert de masse est sensible essentiellement aux variations du coefficient de diffusion du soluté, comme sa puissance deux tiers. Il ne dépend pas de l'intensité de l'agitation ni de la taille des particules.

β) Particules en suspension. Transfert régi par les turbulences.

La vitesse v de la particule est remplacée ici par une grandeur tenant compte de l'intensité des turbulences au voisinage immédiat du solide, en supposant le milieu localement isotrope. Le nombre de REYNOLDS qui résulte de cette substitution est, d'après BATCHELOR (B2), donné par:

$$N_{Re} = \frac{\rho^{1/3}\ (P/V)^{1/6}\ d^{2/3}}{\mu^{1/2}} \qquad (25)$$

et fut, semble-t-il, employé pour la première fois pour de telles corrélations par OYAMA (O1) en 1956. P/V est la puissance développée par l'agitateur par unité de volume de liquide.

En reprenant la relation classique (17):

$$N_{Sh} = k_3 \, (N_{Re})^a \, (N_{Sc})^b$$

et en supposant [(HIXSON et BAUM(H4), JOHNSON et HUANG(J2)] le coefficient de transfert de masse proportionnel à $D^{2/3}$ et indépendant de d, on a:

$$\begin{cases} a = 2/3 \\ b = 1/3 \end{cases}$$

et l'on peut écrire:

$$k_{tm} \cdot (N_{Sc})^{2/3} = k_3 \cdot \left(\frac{\mu . P/V}{\rho^2}\right)^{1/4} \qquad (26)$$

La corrélation de résultats expérimentaux a conduit CALDERBANK (C1) à proposer la valeur 0,13 pour α lorsque k_{tm} est exprimé en cm/s.
L'équation (26) s'écrit aussi:

$$k_{tm} = k_4 \cdot \left(\frac{P}{V}\right)^{0,25} \cdot D^{0,67} \cdot \mu^{-0,42} \qquad (27)$$

à comparer aux résultats de HARRIOT(H2):

$$k_{tm} = k'_4 \cdot \left(\frac{P}{V}\right)^{0,17} \cdot D^{0,6 \text{ à } 0,8} \cdot \mu^{-0,37} \qquad (28)$$

k_4 étant indépendant, comme k'_4, de la différence de densité $\Delta\rho$ et du diamètre d de la particule. Il semble cependant que la nature et la taille de l'agitateur qui n'apparaissent pas dans la relation (26), aient une influence sur le coefficient de transfert de masse. Ceci expliquerait en partie la dispersion constatée dans la régression de CALDERBANK (déviation standard: 66 %).

† † †

En éliminant k_{tm} entre les équations (24) et (26) il est possible de calculer la puissance spécifique minimale nécessaire pour maintenir les particules solides en suspension. On obtient:

$$\left(\frac{P}{V}\right)_s = \text{Cte} \times \frac{(g\Delta\rho)^{4/3}\ \mu^{1/3}}{\rho^{2/3}} \qquad (29)$$

Mais là-dessus, les avis sont partagés et on trouve dans la littérature des expressions différentes(KNEULE(K5), ZWIETERING(Z2), OYAMA et ENDOH(O2)) faisant intervenir en particulier au numérateur, la racine carrée du diamètre de la particule. Cette diversité ne peut étonner. Il est difficile d'une part de déterminer avec précision à partir de quel moment toutes les particules passent en suspension. Il est difficile d'autre part de mettre en évidence, à l'aide de corrélations de résultats sur les vitesses de transfert, des facteurs qui interviendraient, par un petit exposant, dans la puissance spécifique P/V, alors que k_{tm} varie comme la puissance quatrième de P/V.

Beaucoup de chercheurs ont utilisé dans leur corrélation, le nombre de REYNOLDS de l'agitateur:

$$(N_{Re})_{ag} = \frac{\omega\ \phi^2\ \rho}{\mu} \qquad (30)$$

en désignant par ω la vitesse de rotation de l'agitateur, ϕ son diamètre. En désignant en outre par T_r le diamètre du réacteur, V le volume du liquide et N_p le nombre de puissance, défini par:

$$N_p = \frac{P}{\rho\ \omega^3\ \phi^5} \qquad (31)$$

la relation (26) peut être exprimée sous la forme (CALDERBANK-C1):

$$k_{tm}.\frac{Tr}{D} = 0{,}33\ (N_p)^{1/4}.(N_{Re})_{ag}^{3/4}.(N_{Sc})^{1/3}.\left(\frac{\phi^3}{V}\right)^{1/4}.\left(\frac{T_r}{\phi}\right)$$

Toutefois la littérature témoigne d'un certain désaccord sur la valeur à attribuer à l'exposant du nombre de REYNOLDS: HIXSON et BAUM (H4) proposent 0,6 , BARKER et TREYBOL(B1) 0,83.

† † †

En s'appuyant sur une relation analogue à l'équation (16) liant le coefficient de vitesse de dissolution aux facteurs régissant la dissolution, DAVION (D1) propose en 1952, une équation cinétique pour la dissolution des sels cristallisés, de la forme:

$$\frac{dm}{dt} = k_5 . S^{3/4} (C_s - C) \qquad (32)$$

en contradiction avec l'équation (2) de BRUNER et TOLLOCZKO. Dans son dispositif expérimental, le cristal, fixé à un bras, tourne dans le liquide immobile. L'intervention de l'aire de l'interface réactionnelle à la puissance 3/4 découle du choix de la vitesse de la particule elle-même, comme vitesse caractéristique pour le calcul du nombre de REYNOLDS, bien que le régime soit turbulent. Le coefficient de transfert devient inversement proportionnel à la puissance 1/4 de la surface exposée, résultat en contradiction avec la conclusion généralement admise selon laquelle le coefficient de transfert de masse ne dépend pas de la taille de la particule.

Les recherches en termes de mécanique des fluides, tant sur la mise en suspension de particules solides en réacteurs agités, que sur le transfert de masse qui peut y être attaché, demeurent d'actualité. Citons par exemple, les travaux de NARAYANAN et al. (N1) conduisant à une relation donnant la vitesse minimale de l'agitateur pour la mise en suspension, et ceux de HUGHMARK (H9) utilisant le transfert de masse pour déterminer la vitesse de glissement des particules par rapport au liquide.

II- ORIGINALITE DE NOS TRAVAUX ET SUPPORT MATHEMATIQUE

II-1°) Méthode expérimentale

L'étude cinétique de la dissolution d'une phase solide dans un liquide agité nécessite la mesure, à des instants successifs, de la quantité de solide qui est passée en solution. La mesure de cette quantité, à notre connaissance, a toujours été réalisée de manière discontinue. Une première méthode a consisté à retirer le solide au moment opportun, à le décrocher éventuellement de son support, à le laver , le sécher, pour enfin le peser, cela autant de fois que l'on désire de points expérimentaux. Ces manipulations requièrent un soin tout particulier si l'on veut avancer un chiffre quelque peu précis, tant pour la perte de masse que pour l'instant de la mesure. Cette méthode ne peut être appliquée qu'à des dissolutions lentes.

Une autre méthode consiste à déduire l'état d'avancement de la dissolution de l'évolution de la concentration en solution. Il faut alors prélever régulièrement des échantillons de liquide pour l'analyse, réduisant à chaque fois le volume réactionnel d'une quantité d'autant moins négligeable que l'expérimentation est menée à plus petite échelle. Le prélèvement impose une modification temporaire du système: ici encore, subsiste une incertitude sur l'instant auquel attribuer la concentration mesurée. Cette incertitude devient prohibitive pour une dissolution rapide nécessitant des prélèvements rapprochés.

La mise au point d'une méthode continue d'analyse de la solution, permettant l'enregistrement simultané de la courbe cinétique, présente un grand intérêt. Nous avons donc décidé d'adapter à de telles mesures de cinétique de

dissolution, une méthode colorimétrique, en recyclant le solvant après dosage, de manière à maintenir constant le volume total de liquide. On peut songer à utiliser cette méthode toutes les fois qu'il existe pour la solution une longueur d'onde à laquelle l'absorption de la lumière dépend de la concentration en soluté, sans l'intervention d'un complexant. Si la loi de LAMBERT-BEER est vérifiée et moyennant une électronique adéquate, il est possible d'enregistrer directement l'évolution de la concentration en fonction du temps. La courbe sera cependant entachée de l'erreur due à la constante de temps de l'appareillage, liée au remélange du liquide au cours du transport. Une étude préliminaire s'impose afin d'évaluer cette altération pour la corriger si nécessaire et possible, ou à défaut, limiter le champ d'application de la méthode au domaine de vitesse de dissolution pour lequel l'altération est négligeable.

II-2°) Equations de dissolution de particules solides dispersées

Le point de départ de notre étude repose sur des hypothèses semblables à celles qui ont conduit HIXSON et CROWELL (H5) à la "loi de la racine cubique ". Nous allons préciser ces hypothèses et adapter leur formulation mathématique au traitement que nous entendons donner aux courbes cinétiques.

Pour une manipulation, nous procédons à la dissolution en réacteur agité d'une phase solide constituée par N grains supposés identiques, dans une phase aqueuse. Nous supposons que le rapport massique initial solide-liquide est suffisamment faible pour qu'après dissolution totale, la concentration en soluté, nulle à l'origine, soit négligeable devant la concentration à saturation. L'équation (7) peut alors être écrite:

$$\frac{dM}{dt} = - k.S \qquad (33)$$

où M et S sont la masse et la surface totales du solide à l'instant t.

Cette équation est identique en forme à celle relative à un grain unique de masse m et de surface s; en effet:

$$\left| \begin{array}{l} M = Nm \\ S = Ns \end{array} \right.$$

D'après (33):

$$\frac{dm}{dt} = - k\, s \qquad (34)$$

Dans cette équation, l'influence des paramètres physico-chimiques et hydrodynamiques se manifestent par l'intermédiaire du coefficient k. Si ces paramètres restent constants dans le temps, l'évolution cinétique de la dissolution est gouvernée par la seule loi de variation de l'aire du solide.

Pour un grain sphérique homogène,le coefficient k retrouve,en toute rigueur, la signification particulièrement intéressante qu'il a pour une surface plane infinie. Soit u la vitesse d'avance de l'interface réactionnelle: pour des raisons de symétrie, on peut la supposer identique en tous points du solide, à un instant donné. La perte de masse d'un grain, à cet instant, pendant l'intervalle dt,s'écrit:

$$- \frac{dm}{dt} = \rho_s \frac{dv}{dt}$$

ρ_s : masse volumique du solide

v : volume de la particules à l'instant t

Soit, pour une sphère de rayon r:

$$- \frac{dm}{dt} = \rho_s . \, 4\, r^2 \frac{dr}{dt}$$

$$- \frac{dm}{dt} = \rho_s . \, s \, . \, u \qquad (35)$$

Par analogie avec l'équation (34), il résulte que:

$$\boxed{k = \rho_s \cdot u} \qquad (36)$$

Au coefficient de proportionnalité ρ_s près, le coefficient cinétique k de l'équation (34) représente la vitesse d'avance de l'interface réactionnelle.

Pour une sphère, la proportionnalité à la surface exposée de la perte de masse par unité de temps est strictement équivalente à la constance dans le temps de la vitesse d'avance de l'interface réactionnelle.

Pour un solide homogène et isotrope non sphérique mais de forme peu tourmentée où les effets d'arête et de pointe sont négligeables, on peut encore considérer comme équivalentes ces deux propriétés.

Pour un solide circonscriptible à une sphère, la constance, dans le temps et l'espace, de la vitesse d'avance de l'interface réactionnelle se traduit sensiblement par une réduction homothétique (conservation de la forme géométrique du solide au sens mathématique du terme) à vitesse constante.

II-2-a) Grains homogènes de forme compacte

Nous appelerons dans la suite solide de forme compacte, un grain sphérique ou circonscriptible à une sphère et peu tourmenté. Pour cette famille de solides, la mise en équation est identique. Les exemples les plus simples en sont la sphère, les polyèdres réguliers, dont le cube et le cylindre de hauteur égale au diamètre de base.

Désignons par x la fraction de solide dissoute. Les grandeurs prises à l'instant initial étant affectées de l'indice 0, on peut écrire:

$$x = \frac{M_o - M}{M_o} = \frac{m_o - m}{m_o} = \frac{C}{C_f} \qquad (37)$$

$$\frac{m}{m_o} = 1 - x \qquad (38)$$

M : masse totale de solide à l'instant t

m : masse d'un grain

C : concentration de la solution à l'instant t

C_f : concentration lorsque toute le solide sera dissous

L'équation (34) devient:

$$\frac{dx}{dt} = \frac{k}{m_o} s \qquad (39)$$

On admet en outre que les grains se réduisent homothétiquement à eux mêmes.

Le rapport de la surface au volume à la puissance deux tiers reste constant:

$$\frac{s}{m^{2/3}} = Cte = \frac{s_o}{m_o^{2/3}} \qquad (40)$$

D'où:

$$\frac{dx}{dt} = k \frac{s_o}{m_o} \left(\frac{m}{m_o} \right)^{2/3}$$

$$\boxed{\frac{dx}{dt} = k \frac{s_o}{m_o} (1 - x)^{2/3}} \qquad (41)$$

Un calcul simple permet de montrer que:

$$\boxed{\frac{s_o}{m_o} = \frac{6}{\rho d_o}} \qquad (42)$$

- pour une sphère de diamètre initial d_o
- pour un cube d'arête d_o
- pour un cylindre de hauteur égale au diamètre d_o

II-2-b) Grains homogènes de forme allongée

Pour un grain de forme allongée, une dissolution par tranches successives d'épaisseur uniforme ne conserve pas la forme géométrique du solide. D'autreshypothèses, adaptées à de telles formes,peuvent être émises afin de mener plus avant le calcul.

Supposons le grain cylindrique et de grande longueur devant le diamètre moyen afin que l'aire des faces extrêmes puisse être tenue pour négligeable devant l'aire de la surface latérale. Si on désigne toujours par s et m sa surface et sa masse à l'instant t, on peut écrire:

$$\frac{s}{m^{1/2}} = \frac{L^{1/2}}{\rho_s^{1/2}} \cdot \frac{l}{a^{1/2}} \qquad (43)$$

L et ρ_s étant la longueur et la densité du grain , $l/a^{1/2}$ le rapport de la circonférence de la section droite du cylindre à l'aire de cette section à la puissance un demi.

En toute rigueur, pour un cylindre à section droite circulaire et avec une bonne approximation pour un cylindre à section droite circonscriptible à un cercle et peu tourmentée, la dissolution se traduit par la conservation de la forme géométrique de la section droite. En conséquence, le rapport $l/a^{1/2}$ reste constant. En négligeant la variation de la longueur L du solide, la relation (43) devient:

$$\frac{s}{m^{1/2}} = Cte = \frac{s_o}{m_o^{1/2}} \qquad (44)$$

à comparer à la relation (40), et qui conduit à l'équation:

$$\boxed{\frac{dx}{dt} = k \frac{so}{m_o} (1 - x)^{1/2}} \qquad (45)$$

où x représente encore la fraction dissoute. Cette équation est de même forme que l'équation(41), à l'exposant près.

Le rapport s_o/m_o vaut ici $4/\rho_s d_o$:

- pour une section droite circulaire de diamètre initial d_o
- pour une section droite carrée de côté d_o

Nous désignerons dans la suite par cylindre allongé de section droite compacte, un cylindre de grande longueur devant son diamètre, de section droite circulaire ou bien circonscriptible à un cercle et peu tourmentée.

II-2-c) Grains homogènes en forme de disque

On peut poursuivre l'étude préliminaire et théorique de l'influence de la forme géométrique du solide soumis à dissolution par un bref regard sur le cas d'un grain en forme de disque, qui représente l'opposé du cas précédent. Par "disque", nous désignons un cylindre de très faible hauteur (épaisseur) devant le diamètre des bases,supposées sensiblement planes, circulaires et parallèles. En négligeant l'attaque de la surface latérale, on peut admettre que:

$$s = Cte = s_o$$

et l'équation (39) devient:

$$\frac{dx}{dt} = k \frac{s_o}{m_o}$$

que l'on peut écrire, par souci d'analogie avec les équations (41) et (45):

$$\boxed{\frac{dx}{dt} = k \frac{s_o}{m_o} (1 - x)^o} \qquad (46)$$

II-2-d) Conclusions

La participation de la géométrie des grains à la cinétique de dissolution peut être traduite par l'équation différentielle:

$$\frac{dx}{dt} = k \frac{s_o}{m_o} (1 - x)^n \qquad (47)$$

si l'on désigne par x la fraction dissoute du solide, à l'instant t.

Pour trois formes idéales de grain , on peut attribuer a priori une valeur à l'exposant n:

- 2/3 pour la sphère
- 1/2 pour le long cylindre à base circulaire
- 0 pour le disque mince

En pratique, on peut envisager d'attribuer ces valeurs à des cas voisins:

- 2/3 pour des grains de forme compacte
- 1/2 pour des aiguilles

On peut aussi songer à utiliser l'équation(47) avec des valeurs intermédiaires de l'exposant n pour traduire des formes intermédiaires des grains. Dans chaque cas particulier, il convient de rechercher la valeur de l'exposant n qui tient compte de la forme des grains et de son évolution au cours de la dissolution.

Pour des grains en suspension dans un réacteur agité, il convient tout particulièrement de s'assurer qu'une équation de la forme (47), avec une valeur particulière du couple (n, $k \frac{s_o}{m_o}$) est susceptible de représenter la dissolution. En effet, dans l'équation (33): $dM/dt = - k S$, point de départ de nos calculs, k est un coefficient indépendant des dimensions du solide mais qui dépend de l'agitation. Admettre que k reste constant au cours

de la dissolution, c'est supposer que l'efficacité du mouvement relatif liquide-solide reste identique à elle-même pour des particules de plus en plus petites.

On peut se rendre compte dès à présent de l'intervalle granulométrique réellement concerné par la dissolution d'un échantillon de masse donnée, constitué par N grains identiques. On supposera les grains sphériques, séparés par tamisage et ayant pour diamètre la moyenne des diamètres de maille des deux tamis consécutifs définissant l'échantillon. Si les tamis sont issus de la série AFNOR, le rapport des diamètres de particule avant dissolution pour deux échantillons voisins est égal au rapport de la série AFNOR, à savoir $10^{-1/10}$. La relation (38):

$$\frac{m}{m_o} = 1 - x$$

devient, pour des sphères homogènes:

$$x = 1 - \left(\frac{d}{d_o}\right)^3 \qquad (48)$$

Or:

$$1 - 10^{-3/10} = 0{,}5012 \# 0{,}50 \qquad (49)$$

De cette propriété, il résulte que 50 p.cent de la masse introduite doit être dissoute pour que l'échantillon en suspension dans le réacteur passe de sa granulométrie initiale à celle juste inférieure dans l'échelle AFNOR. Par suite, lorsque 94 p. cent du solide est dissous, c'est-à-dire la presque totalité, la taille des grains n'a franchi que l'espace de 4 granulométries. Les particules qui restent en suspension ont encore un diamètre égal à 40 p. cent ($10^{-4/10}$) du diamètre initial.

II-3°) Traitement des courbes cinétiques

Dans un souci de généralité et d'efficacité, nous avons adopté pour modèle mathématique de dissolution, l'équation différentielle:

$$\frac{dx}{dt} = K \ (1 - x)^n \qquad (50)$$

sans fixer a priori une valeur à l'exposant n. Nous avons mis au point une méthode d'optimisation à deux paramètres adaptée à cette forme d'équations et ne requérant que de petits calculateurs. Elle permet d'attacher à une courbe cinétique expérimentale (ou à un certain nombre de points convenablement répartis) l'exposant n et le paramètre de vitesse K qui la représentent le mieux. Ce traitement numérique, joint à l'analyse en continu des solutions seront des outils précieux pour l'étude des dissolutions. Leur mise au point représente une part importante de notre travail. Le traitement numérique peut de plus être étendu à l'étude de deux cinétiques superposées, perspective séduisante qui sera développée au chapitre VI.

II-3-a) Description du modèle mathématique

L'équation différentielle (50) conduit par intégration, à l'équation cinétique:

$$x = x_n(t) \qquad (51)$$

où:

$$x_n(t) = 1 - \left[1 - (1 - n) K (t - t_o)\right]^{1/(1-n)} \qquad \text{si } n \neq 1 \qquad (51a)$$

$$x_1(t) = 1 - e^{-K(t-t_o)} \qquad (51b)$$

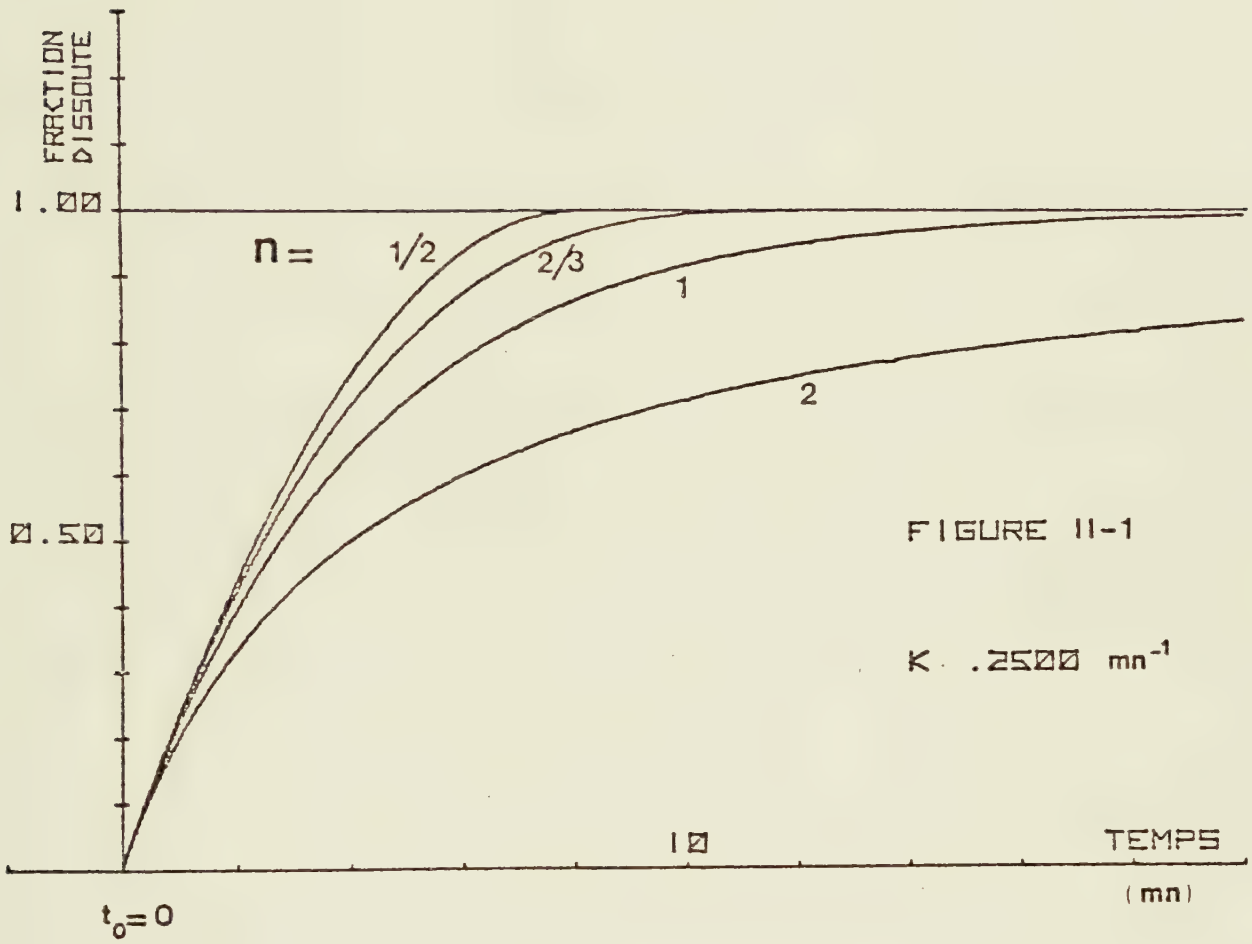


Figure II-1:

Evolution de $x_n(t)$ en fonction du temps pour différentes valeurs de n (même vitesse initiale).

x représente la fraction dissoute à l'instant t ($x = o$ pour $t = t_o$; $x \leqslant 1$). Le paramètre K a la signification d'une " vitesse initiale ":

$$K = \left(\frac{dx}{dt}\right)_{x = o} \qquad (52)$$

La figure II-1 illustre les variations de x en fonction du temps pour différentes valeurs de n et la même vitesse initiale. Lorsqu'une fraction x_1 est dissoute, la " vitesse résiduelle" de dissolution (représentée par la pente de la tangente au point d'ordonnée $x = x_1$) est d'autant plus petite que l'exposant n est élevé:

$$\left(\frac{dx}{dt}\right)_{x = x_1} = K (1 - x_1)^n \qquad \text{avec } (1 - x_1) \in]0,1[$$

L'exposant n traduit la rapidité avec laquelle le processus de dissolution se ralentit au fur et à mesure que la fraction dissoute augmente.

Pour n supérieur ou égal à 1, la courbe $x = x_n(t)$ a pour asymptote la droite d'équation $x = 1$. Pour n inférieur à 1, la fraction x atteint la valeur 1 au bout d'un temps fini t_f que l'on peut déduire de l'équation (51a):

$$t_f = \frac{1}{(1 - n) K} + t_o \qquad (53)$$

Dans ce deuxième cas, l'équation mathématique n'a de sens physique que pour t compris entre t_o et t_f.

II-3-b) Rappel des paramètres cinétiques employés

Avant d'aborder l'exposé de notre méthode d'optimisation, récapitulons les principaux paramètres cinétiques rencontrés, leur signification, leur dimension et les relations qui les lient.

k_{tm} : coefficient de transfert de masse — $L\,T^{-1}$ (Eq. 15)

k : vitesse de dissolution par unité de surface — $M\,L^{-2}\,T^{-1}$ (Eq. 33)

u : vitesse d'avance de l'interface réactionnelle (grains supposés sphériques). — $L\,T^{-1}$ (Eq. 35)

K : paramètre de vitesse du modèle cinétique à optimiser. — T^{-1} (Eq. 50)

$$k_{tm} = \frac{k}{C_s} \tag{54}$$

C_s : concentration à saturation du solide dissous dans le liquide ($M\,L^{-3}$).

$$u = \frac{k}{\rho_s} \qquad \text{(grains supposés sphériques homogènes)}$$

ρ_s : masse volumique du solide ($M\,L^{-3}$).

Pour des grains se <u>réduisant homothétiquement</u> à eux-mêmes, à vitesse constante:

$$K = k\,\frac{s_o}{m_o} \qquad \text{et } n = 2/3 \tag{55}$$

Si, de plus, on suppose les grains sphériques:

$$K = \frac{6\,k}{\rho_s\,d_o} \tag{56}$$

d_o : diamètre initial des particules (L).

Pour des grains cylindriques très allongés, à section droite circulaire et restant circulaire:

$$K = \frac{4\,k}{\rho_s\,d_o} \qquad \text{et } n = 1/2 \tag{57}$$

<u>II-3-c) Optimisation numérique par calculateur</u>

Déterminer la meilleure valeur du couple (n,K) caractérisant une courbe cinétique expérimentale est un problème d'optimisation portant sur deux para-

mètres. La méthode traditionnelle est basée sur la résolution du système:

$$\left| \begin{array}{l} \dfrac{\partial\, x_n(t)}{\partial n} = 0 \\ \dfrac{\partial\, x_n(t)}{\partial k} = 0 \end{array} \right.$$

Nous l'avons utilisée pour le dépouillement de nos premières courbes. La résolution du système d'équations transcendantes obtenues après dérivation nécessite de puissants moyens de calcul. Un certain nombre de programmes tout prêts répondent à cette question. D'une portée générale, ils requièrent une place importante en mémoire d'ordinateur. Ils posent parfois de délicats problèmes de convergence. Nous avons donc décidé de mettre au point une méthode d'optimisation plus simple, adaptée à la forme d'équation (51) que nous aurons à étudier. Elle s'appuie sur un schéma s'inspirant des méthodes graphiques classiques et particularise le rôle de n. Son application ne prend qu'un temps de calcul raisonnable sur mini-ordinateurs. Dans notre cas, nous avons enregistré en un premier temps les courbes cinétiques de dissolution pour les traiter ensuite à l'aide du calculateur. On peut envisager, sans grande complication de programmation,une acquisition automatique de données.

Le système (51) peut être écrit:

$$f_n(x) = K\,(t - t_o) \qquad (58)$$

avec:

$$\left| \begin{array}{ll} f_n(x) = \dfrac{1 - (1 - x)^{1-n}}{1 - n} & \text{si } n \neq 1 \quad (58a) \\ f_1(x) = \mathrm{Log}\dfrac{1}{1 - x} & (58b) \end{array} \right.$$

La méconnaissance de l'instant initial t_o, fréquente en pratique, n'est pas un obstacle. Nous poserons:

$$f_n(x) = Kt + b \qquad \text{avec } b = - Kt_o \tag{59}$$

A partir des mesures expérimentales x_1, x_2,.... x_p, qui représentent les fractions ayant réagi aux temps t_1, t_2,..... t_p, et en assignant à n une valeur n_1, il est possible de calculer K_1 et b_1 à partir de la régression linéaire portant sur les $f_{n1}(x)$. Ayant choisi comme critère d'optimisation, la minimisation de l'erreur moyenne:

$$e_n = \frac{1}{p} \sqrt{\sum_{i=1}^{p} \left[(x_i) - (K_n t_i + b_n) \right]^2} \tag{60}$$

nous calculons et gardons en mémoire e_1. Le calcul est repris ensuite pour $n_2 = n_1 + \Delta n$ et l'erreur e_2 comparée à e_1. L'itération est poursuivie jusqu'à ce que n_j atteigne une valeur n_f fixée au préalable.

Le calculateur retient finalement la valeur de n, comprise entre n_1 et n_f, appelée n_{opt}, pour laquelle e est minimale et la valeur de K, appelée K_{opt}, qui lui correspond.

D'autres critères d'optimisation peuvent être envisagés. Nous avons essayé la minimisation de l'erreur maximale absolue. Elle conduit à des valeurs peu différentes de n_{opt} et K_{opt}, mais a tendance à accentuer les incertitudes expérimentales locales propres à certains points. Elle a été abandonnée pour cette raison.

L'organigramme de la figure II-2 schématise la méthode de recherche du couple $(n, K)_{opt}$ que nous venons d'exposer.

A titre d'exemple, nous allons traiter un cas théorique. Il permettra également de souligner l'intérêt qu'il y a à laisser"flotter" n afin de ne pas

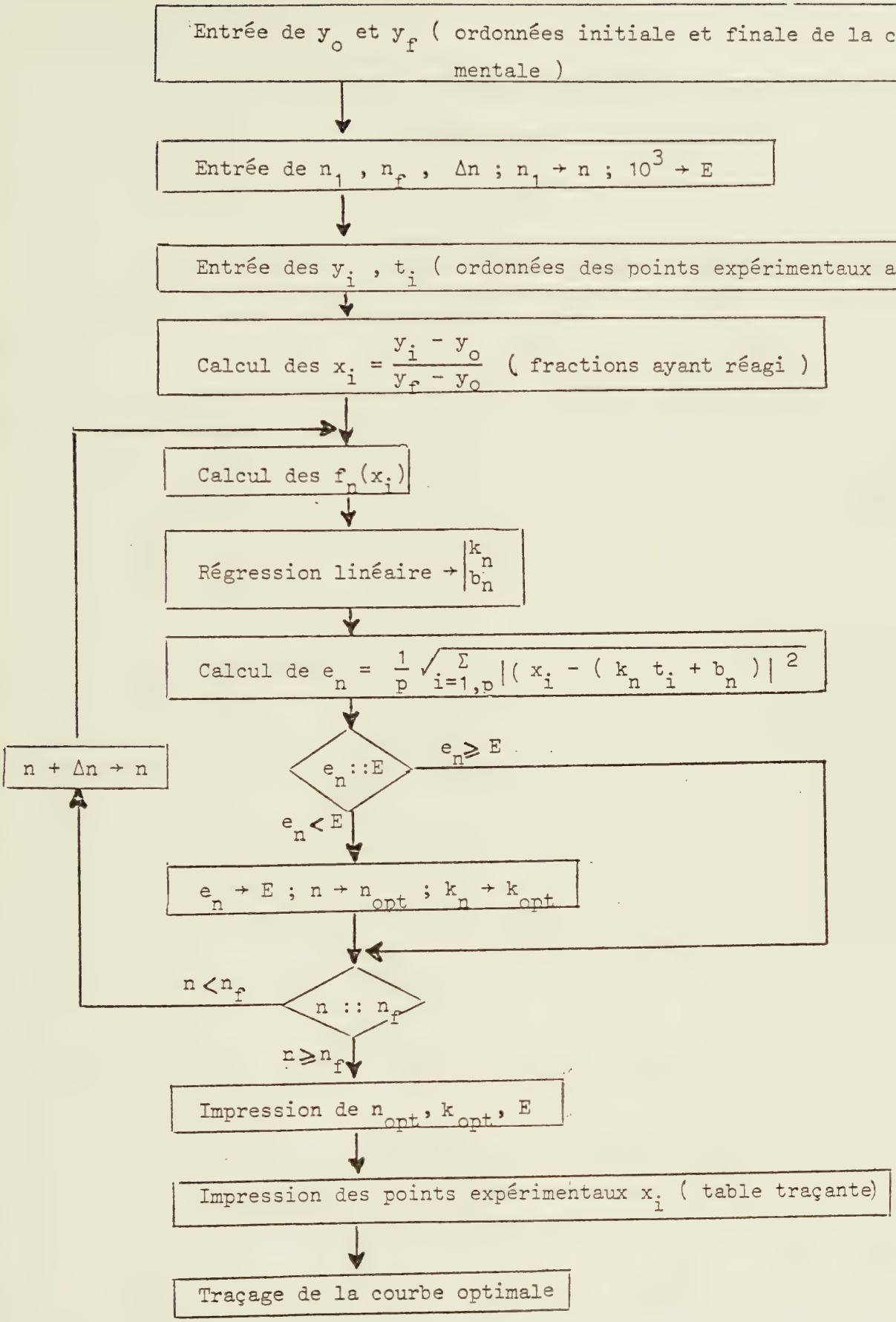


Figure II-2: Organigramme de recherche du couple (n, k) optimal

masquer le mécanisme de dissolution par un choix a priori et inexact de l'exposant.

Le tableau II-1 donne les fractions dissoutes successives x correspondant à la courbe cinétique simulée ayant pour paramètres:

$$\begin{cases} n = 0{,}50 \\ K = 0{,}25\ mn^{-1} \end{cases}$$

Soit:

$$x = 1 - \left(1 - \frac{K}{2} t \right)^2$$

Ce pourrait être, par exemple,la courbe de dissolution idéale de particules allongées, telle que la prévoit le modèle du paragraphe II-2-b. Ce pourrait être aussi une cinétique obéissant au modèle de DAVION (D1) où la vitesse de dissolution varie comme la puissance 3/4 de la surface.

$t - t_o$(mn)	0,5	1	1,5	2	2,5	3	3,5	4	4,5	5	5,5
x	0,121	0,234	0,340	0,438	0,527	0,609	0,684	0,750	0,809	0,859	0,902
Y	0,126	0,256	0,388	0,524	0,663	0,807	0,956	1,110	1,271	1,440	1,618

Tableau II-1

Dans ce tableau, nous avons porté également la fonction Y(x):

$$Y = 3 \left(1 - \sqrt[3]{1 - x} \right) = \frac{3}{\sqrt[3]{m_o}} \left(\sqrt[3]{m_o} - \sqrt[3]{m} \right) \qquad (61)$$

Le traitement classique des dissolutions de solide qui s'appuie sur la " loi de la racine cubique " consiste à porter Y en fonction du temps et à déterminer le paramètre de vitesse en mesurant la pente de la meilleure droite correspondant à Y = f(t). Ce faisant, on admet la validité de l'équation (50) et on

attribue a priori la valeur 2/3 à l'exposant n.

La figure II-3 illustre l'application de notre méthode. Elle a été mise en oeuvre à l'aide du calculateur Hewlett-Packard "9821" et conduit aux valeurs exactes de n et K.

Sur la figure II-4, ont été portées les variations de Y en fonction du temps. On constate un alignement satisfaisant des points pour un intervalle de dissolution allant de 10 à 90 pour cent (si ces points résultaient de mesures expérimentales, la légère courbure systématique, qui s'estompe déjà si on limite l'intervalle à 25-85 p. cent, serait masquée par l'incertitude sur chaque mesure). Or c'est la constatation de cet alignement qui justifie, a posteriori, le choix de la valeur de n. Une régression linéaire sur les points conduit à $K = 0{,}30\ mn^{-1}$. On pourrait conclure - à tort - que le couple (2/3, $0{,}30\ mn^{-1}$) représente la réalité du phénomène étudié (par construction, n = 1/2 et $K = 0{,}25\ mn^{-1}$).

La méthode d'optimisation que nous proposons a été appliquée à des cinétiques simulées, analogues à l'exemple précédent, afin d'appréhender la précision avec laquelle est déterminée l'exposant n. Elle a été appliquée ensuite au dépouillement d'un grand nombre de courbes expérimentales de dissolutions, dépouillement dont le commentaire fera l'objet des chapitres suivants. Nous donnerons ici les remarques qu'appelle la méthode.

Remarque 1:

La mise en oeuvre de la méthode requiert la connaissance précise de la grandeur attachée à la dissolution totale (dans notre cas, concentration de la solution lorsque tout le solide est dissous). Elle intervient en effet dans le calcul de la fraction dissoute.

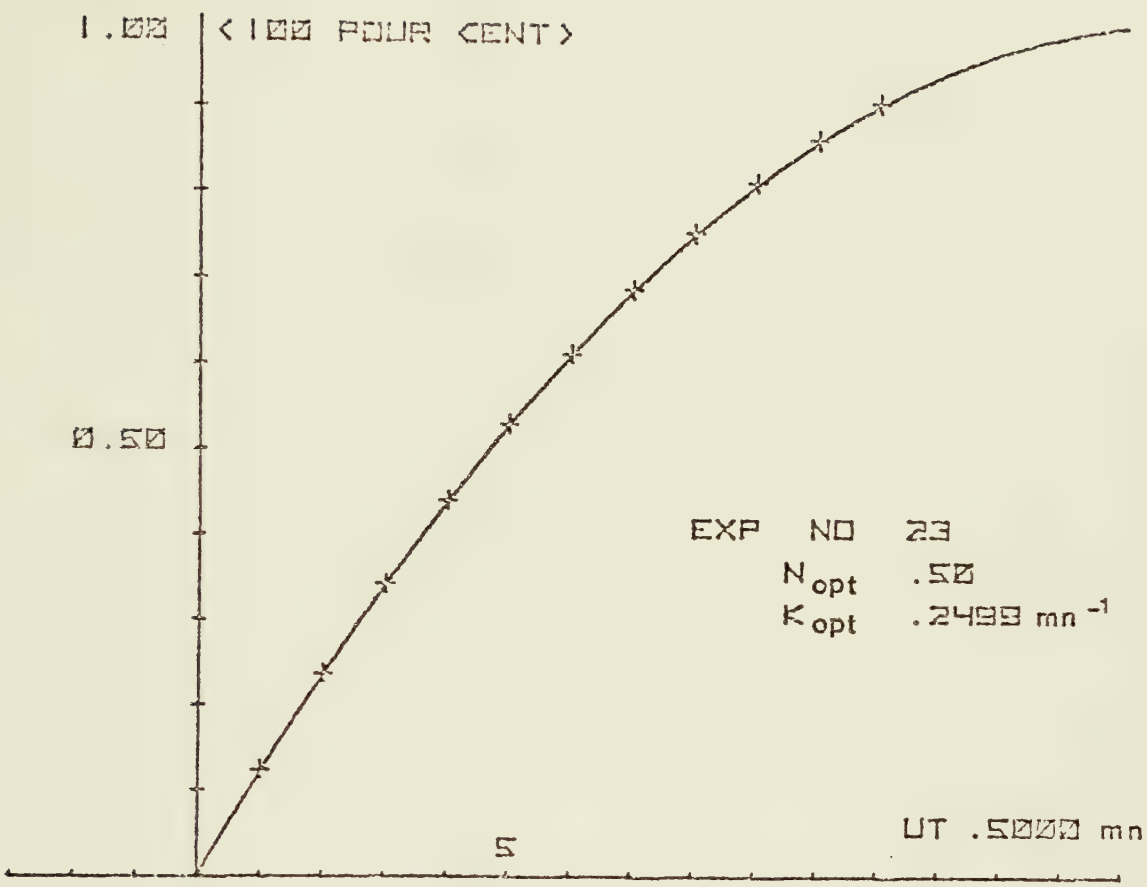


Figure II-3:

Exemple d'analyse d'une courbe cinétique simulée

(l'unité de temps - UT sur la figure - vaut 0,5 mn).

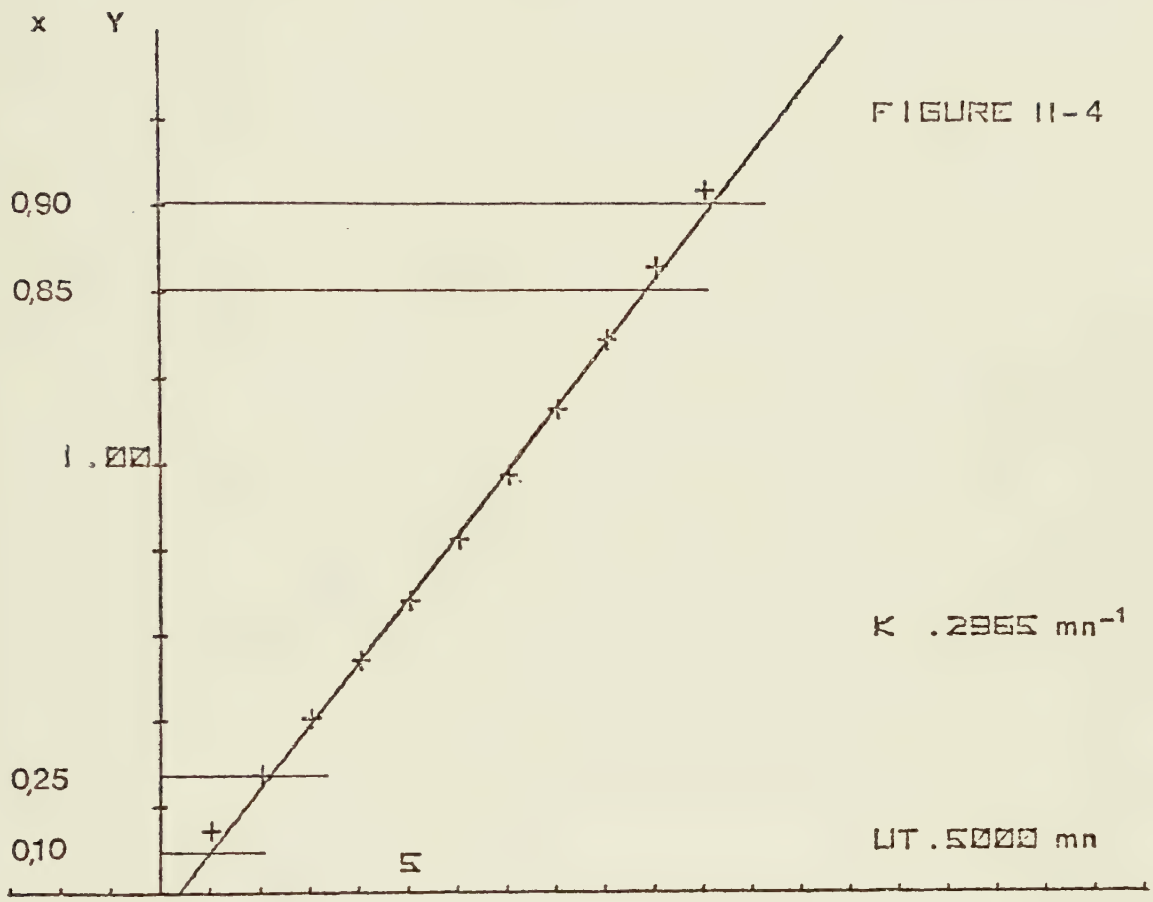


Figure II-4:

Régression linéaire pour la détermination du paramètre de vitesse K après choix erroné de l'exposant (2/3 au lieu de 1/2).

Remarque 2:

Il n'est pas nécessaire de retenir un grand nombre de points expérimentaux pour le traitement par calculateur. Au delà d'une dizaine, la précision sur n_{opt} n'augmente plus guère.

Remarque 3:

En revanche, l'intervalle I de fraction dissoute dans lequel sont prélevés les points de la courbe cinétique, pour le traitement par le calculateur, doit être suffisamment large: au minimum [0,25 - 0,85] et de préférence [0,10 - 0,90] .

Remarque 4:

Une courbe donnée peut encore être représentée correctement par des couples (n, K) quelque peu différents, l'écart de n par rapport à l'optimum rattrapant en partie celui de K. En d'autres termes, l'optimisation simultanée de deux paramètres conduit à une perte de précision entre l'ordonnée des points expérimentaux et les valeurs optimales de n et K auxquelles on aboutit. A partir des exemples simulés, on peut estimer la perte de précision relative à environ un facteur 5 ($|\Delta n_{opt}/n_{opt}| \sim |\Delta K_{opt}/K_{opt}| \sim 5|\Delta x_i/x_i|$, si l'intervalle I s'étend de 10 à 90 p. cent et à un facteur 10 s'il s'étend de 25 à 85 p. cent.

Compte tenu du dispositif expérimental, nous avons accès aux fractions dissoutes avec une précision de l'ordre de un p.cent. La valeur de l'exposant n à attacher à une courbe cinétique expérimentale sera déterminée avec une précision de l'ordre de 5 pour cent(en analysant la courbe cinétique sur l'intervalle de dissolution 10 - 90 p. cent).Cette précision est à rapprocher de l'erreur de 30 p.cent que l'on peut être amené à commettre en acceptant 2/3 au lieu de 1/2 pour l'exposant n, à la vue d'un alignement convenable de points.

Remarque 5:

La méthode classique - calcul de K par régression linéaire, n étant connu -

qui est en fait un calcul d'optimisation portant sur un seul paramètre , garde son intérêt. Outre qu'elle est un des éléments constitutifs de chaque boucle de notre programme, elle permet d'attribuer à K une valeur précise après choix pour n d'une valeur estimée représentative, voisine de n_{opt}. La valeur retenue pour n pourra être $\bar{n}$, la moyenne des exposants n_{opt} obtenus à partir d'un ensemble E_1 d'expériences réalisées dans des conditions identiques. La valeur $K_{\bar{n}}$ de K, correspondant à $\bar{n}$, voisine de $\bar{K}$, la moyenne des valeurs de K_{opt} pour l'ensemble E_1, sera notre coefficient de vitesse, permettant de mesurer l'influence de tout paramètre α dont dépend la dissolution. On tracera à cette intention les courbes $K_{\bar{n}} = f(\alpha)$

II-3-d) Traitement simplifié des courbes cinétiques

La recherche systématique de l'exposant optimal est précieuse pour la confirmation des hypothèses sur les mécanismes de dissolution. En revanche, pour étudier l'influence de paramètres physico-chimiques sur la vitesse de dissolution, on doit adopter une valeur commune pour n, ainsi que le suggère la remarque 5. On peut cependant avoir à comparer des cinétiques dont les exposants optimaux sont trop différents pour qu'il soit raisonnable de les remplacer par leur valeur moyenne. Ce sera notre cas lorsque nous étudierons l'influence de la vitesse d'agitation sur la vitesse de dissolution. La comparaison, plus grossière puisqu'elle fait abstraction des courbures différentes des courbes cinétiques, pourra être menée à bien après choix d'un temps caractéristique comme paramètre cinétique (ou plutôt de son inverse, qui a même dimension - T^{-1} - que K). Un choix classique est le temps de demi-réaction $t_0^{0,50}$, ici temps nécessaire à la dissolution de la moitié de l'échantillon apporté. Mais le temps zéro, comme nous l'avons signalé précédemment, est mal déterminé.

Durant les premiers instants de la dissolution, le comportement de l'échantillon peut être différent de son comportement normal (phase d'introduction et de répartition des grains, dissolution de fines particules collées sur les grosses). A ces perturbations éventuelles, s'ajoute la diffusion axiale du soluté pendant le transport du réacteur au colorimètre et la dilution dans les volumes morts, se traduisant par un point d'inflexion de la courbe enregistrée, au voisinage de l'origine. C'est pourquoi il est bon d'exclure du traitement le début de la courbe cinétique. Nous avons choisi comme temps caractéristique la valeur $t_{0,25}^{0,85}$, temps nécessaire pour dissoudre entre 25 et 85 p.cent de l'échantillon.

Nous avons cependant calculé la valeur $t_0^{0,50}$ pour quelques courbes, après extrapolation à x nul de la courbe optimale obtenue pour l'intervalle de dissolution 25 - 85 pour cent. Nous avons pu montrer de cette manière que $t_0^{0,50}$ (plus exactement son inverse), lorsqu'il est accessible, est un paramètre de vitesse très satisfaisant.

On calculera sans difficulté les relations qui lient ces paramètres ($t_{0,25}^{0,85}$ ou $t_0^{0,50}$) à K à partir des équations (58) lorsque n est connu:

$$t_0^{0,50} = t_{0,50} - t_0$$

$$t_0^{0,50} = \frac{1}{K} f_n(0,50)$$

$$\boxed{K \cdot t_0^{0,50} = \frac{1 - (0,5)^{1-n}}{1 - n}} \qquad (n \neq 1) \qquad (62)$$

De même:

$$t_{0,25}^{0,85} = \frac{1}{K} \left[f_n(0,85) - f_n(0,25) \right]$$

$$\boxed{K \cdot t_{0,25}^{0,85} = \frac{(0,75)^{1-n} - (0,15)^{1-n}}{1 - n}} \quad (n \neq 1) \quad (63)$$

Dans le cas particulier de la réduction homothétique des grains (n = 2/3), il devient:

$$\boxed{K \cdot t_0^{0,50} = 0,619} \qquad (64)$$

$$\boxed{K \cdot t_{0,25}^{0,85} = 1,132} \qquad (65)$$

II-4°) Conclusions

Nous nous proposons de suivre en continu la dissolution d'une phase solide dispersée en milieu aqueux agité. Pour ce faire,la solution filtrée est pompée en cours d'attaque, sa transmission optique mesurée à l'aide d'un colorimètre, après détermination de la longueur d'onde adéquate; la solution retourne au réacteur après mesure. L'évolution de la transmission optique, convertie en concentration, est enregistrée en fonction du temps.

L'analyse des courbes cinétiques ainsi obtenues repose sur leur assimilation à une famille de courbes dont l'équation différentielle peut être écrite:

$$\frac{dx}{dt} = K (1 - x)^n \qquad (x: \text{fraction dissoute})$$

Ce modèle est plus général que la "loi de la racine cubique" mais la contient comme cas particulier pour la valeur 2/3 de n. Le meilleur couple (n,K), noté $(n,K)_{opt}$ ou (n_{opt}, K_{opt}) susceptible de représenter une courbe expérimentale donnée, est déterminé à l'aide d'un calculateur numérique, à partir d'une dizaine de points régulièrement répartis dans le temps, prélevés sur la courbe cinétique entre 10 et 90 p.cent de solide dissous. L'optimisation portant sur deux paramètres, la précision limite que l'on ne peut espérer atteindre sur la valeur de n_{opt} est de l'ordre de 5 p.cent.

On comparera deux cinétiques ayant des exposants n_{opt} voisins en comparant la valeur des K, calculés aisément par régression linéaire, après choix

pour n d'une valeur commune (en général, valeur moyenne des n_{opt}).

Pour comparer les célérités de dissolutions représentées par des équations cinétiques dont les exposants n_{opt} sont trop différents pour être ramenés à une valeur commune, nous avons décidé de substituer au paramètre de vitesse K, l'inverse du temps caractéristique $t_{0,25}^{0,85}$. Ce temps caractéristique est celui que met la réaction pour que la fraction dissoute passe de 0,25 à 0,85.

Dans le cas de la réduction homothétique à vitesse constante (n = 2/3) de grains compacts et de même taille assimilables à des sphères, K et $t_{0,25}^{0,85}$ sont liés par la relation:

$$\boxed{K \cdot t_{0,25}^{0,85} = 1,13}$$

III- MISE AU POINT DES MOYENS D'ETUDE

L'originalité de notre méthode réside dans l'enregistrement en continu des courbes cinétiques de dissolution et dans leur traitement ultérieur sur calculateur. Avant de l'appliquer à l'étude de dissolutions avec ou sans réaction chimique, il convient d'en déterminer l'efficacité et la précision. Les résultats et le commentaire des manipulations réalisées à cette intention, font l'objet du présent chapitre.

III-1°) Description du dispositif expérimental

Le dispositif expérimental utilisé pour nos mesures est schématisé ci-après (figure III-1). L'ensemble appelle peu de commentaires, hormis deux éléments qui se sont révélés d'importance: la géométrie du dispositif d'attaque et le filtre.

La géométrie du réacteur et de ce qu'il contient doit être inchangée d'une expérience à l'autre: la constance de l'intensité de l'agitation l'exige d'autant plus que notre réacteur n'est pas cloisonné. Nous avons adopté la solution du thermostat mobile. Il reçoit le réacteur contenant la solution et est élevé verticalement jusqu'au niveau adéquat à l'aide d'un vérin. L'ensemble des accessoires (thermomètre, agitateur, tube de prélèvement, entonnoir d'introduction de l'échantillon) est fixé une fois pour toutes. L'agitateur est constitué par deux palettes rectangulaires en verre, montées symétriquement à l'extrémité d'une tige de verre et inclinées d'un angle γ sur la verticale.

Le deuxième élément délicat est le filtre. Sa présence est imposée par la nature même des réactions étudiées; il ne peut être question d'entraîner

des grains de solide avec le liquide, susceptibles d'être écrasés par la pompe ou de boucher le circuit et de perturber la mesure d'absorption de lumière au niveau de la cuve du colorimètre. Deux solutions ont été retenues et seront discutées plus loin : une bourre de laine de verre ou une pastille de verre fritté de 2 cm de diamètre, de porosité 4, montée à l'extrémité d'un entonnoir conique ayant un demi-angle au sommet de 30°.

La pompe est une pompe péristaltique classique, animée par un moteur à vitesse réglable. La cuve du colorimètre a un volume de 0,5 cm^3 et un chemin optique de 1 cm. Les tuyaux de raccordement, en chlorure de polyvinyle souple, ont un diamètre intérieur d'environ 1,7 mm.

L'altération apportée par le dispositif expérimental est illustrée par la figure III-2 qui montre la réponse à un échelon de concentration. L'expérience est réalisée en mettant la pompe en fonctionnement, le filtre étant déjà plongé dans une solution de concentration égale à la hauteur de l'échelon désiré, alors que le circuit de mesure contient une solution à concentration nulle en soluté. Cette altération à laquelle l'électronique ne participe que pour une part négligeable, est due aux mélanges entre tranches voisines de liquide au cours du transport. Ils ont essentiellement deux causes distinctes: la vitesse d'écoulement plus faible le long des parois qu'au centre du tube et la dilution de la solution, à son arrivée dans un volume mort. Globalement, une augmentation du débit, ainsi que nous le montrerons, a un effet bénéfique.

Les volumes morts, grâce à l'emploi d'une pompe péristaltique, sont réduits à deux: celui de la cuve du colorimètre qui ne peut être diminué au delà d'une certaine limite dépendant du coefficient d'extinction molaire du soluté à la longueur d'onde choisie, et celui de l'entonnoir de prélèvement qui, lui, est presque réduit à zéro par l'emploi, si possible, de la bourre de laine de verre.

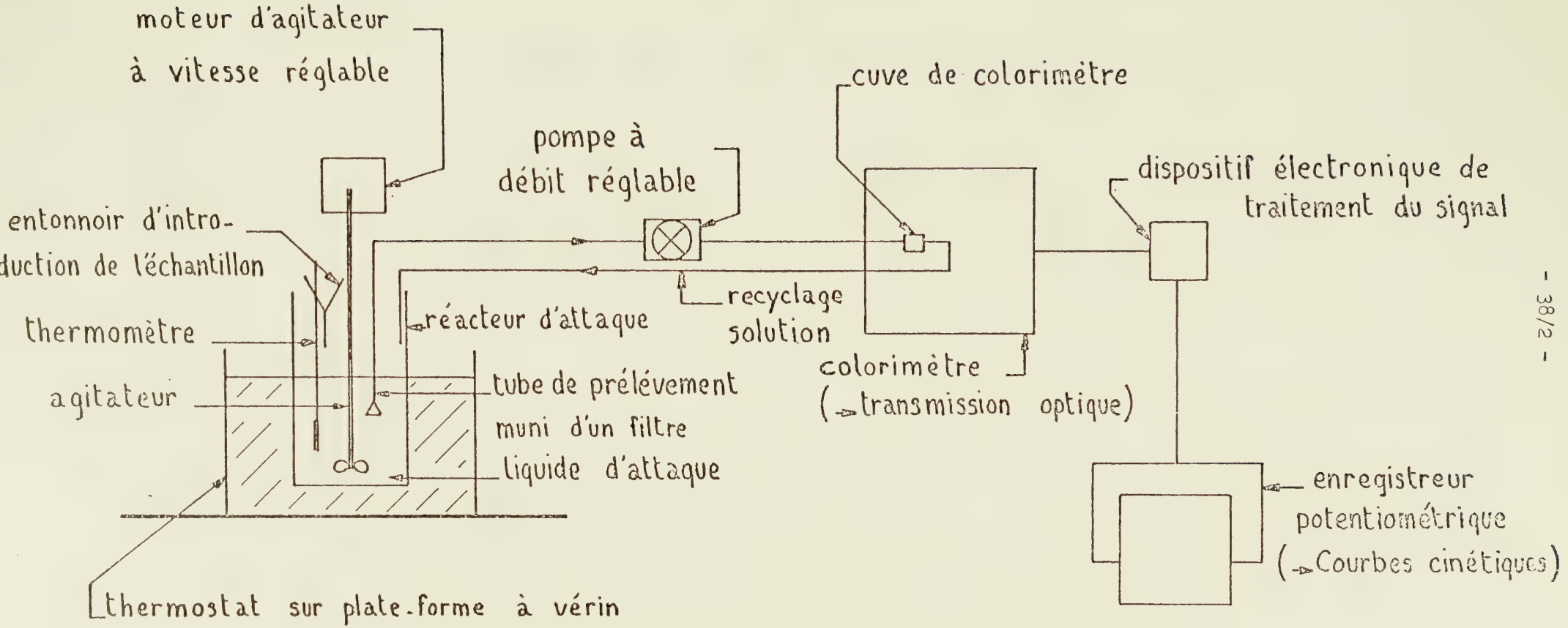


Figure III-1:

Schéma du dispositif expérimental d'étude des dissolutions.

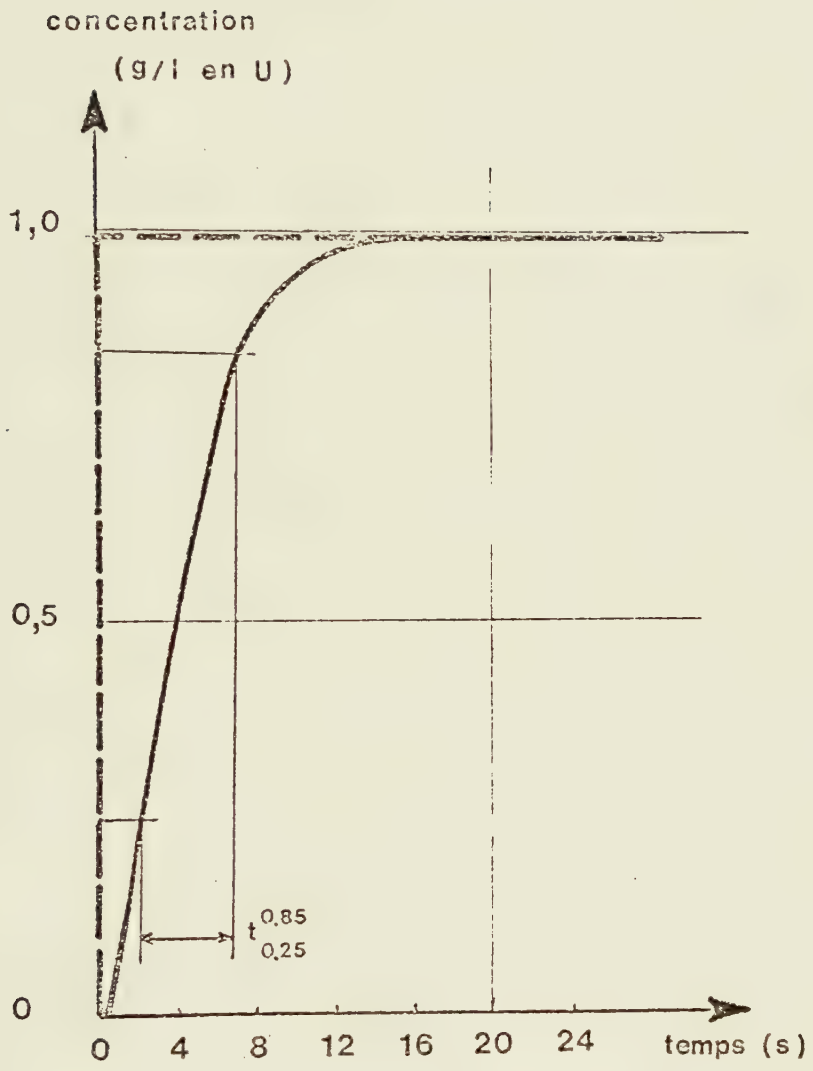


Figure III-2:

Réponse du système d'analyse à un échelon de concentration (Débit: D_L = 33 cm^3/mn).

III-2°) Tentative de modélisation de la réponse de l'appareillage

Elle repose sur l'assimilation de l'ensemble de la perturbation à une dilution dans une cuve parfaitement agitée, de volume Vm, où est mesurée la concentration. En appelant Ca la concentration de la solution à son arrivée dans la cuve et Cm la concentration , l'équation différentielle qui traduit la dilution s'écrit:

$$\frac{dCm}{dt} = \frac{D_1}{Vm} (Ca - Cm) \qquad (66)$$

où D_1 est le débit de liquide.

Son intégration , dans le cas où Ca est la fonction échelon:

$$\begin{cases} t < 0 \ , \ Ca(t) = 0 \\ t \geqslant 0 \ , \ Ca(t) = Cf \qquad (Cf = Cte) \end{cases}$$

est immédiate et classique:

$$\boxed{Cm = Cf (1 - e^{-D_1 . t/Vm})} \qquad (67)$$

Désignons par k_c le rapport $\frac{D_1}{Vm}$. L'équation différentielle peut s'écrire:

$$\frac{dCm}{dt} = k_c (Cf - Cm)$$

ou , en appelant x_m le rapport Cm/Cf :

$$\boxed{\frac{dx_m}{dt} = k_c (1 - x_m)} \qquad (68)$$

Un traitement analogue à celui que nous avons mis au point pour les courbes cinétiques, suggéré par la similarité de forme des équations différentielles, montre qu'en réalité,il faut écrire pour les courbes expérimentales de réponse à un échelon:

$$\frac{dx_m}{dt} = k_c (1 - x_m)^n \qquad (69)$$

avec n variant de 0,7 à 1,2, suivant le débit de liquide et la hauteur de l'échelon. De plus, la valeur de k_c pour l'exposant n optimal varie avec la hauteur de l'échelon (elle augmente si Cf augmente, autrement dit, l'appareillage répond plus vite, en valeur relative, à une perturbation plus importante).

Le modèle simple décrit ci-dessus, présente donc peu d'intérêt; nous avons renoncé à passer plus de temps sur la mise en équation de la perturbation, renonçant par là-même à corriger nos courbes enregistrées. La détermination de la vitesse maximum de dissolution que l'on peut suivre sans perturbation sensible prend toute son importance.

La réponse à un échelon de hauteur fixée peut néanmoins donner une idée de la constante de temps du système, si l'on adopte, comme proposé pour certaines courbes cinétiques, le paramètre $t_{0,25}^{0,85}$ pour mesurer le temps de réponse. La figure III-3 montre les variations de $t_{0,25}^{0,85}$ avec le débit de liquide dans le circuit de mesure, pour un échelon correspondant à 0,8 g/l d'uranium sous forme de nitrate d'uranyle (mesure de l'absorption à 320 nm).

On constate , pour les faibles débits, que le temps de réponse diminue fortement lorsque le débit augmente. Peu à peu, l'amélioration s'amenuise et au delà d'environ 60 cm^3/mn, elle devient négligeable. On peut admettre qu'à faible débit, la perturbation, fortement influencée par le débit,est essentiellement assimilable à une dilution au cours du transport. Avec l'augmentation du débit, l'effet "piston" prend le pas sur l'effet de dilution et le débit perd son influence.

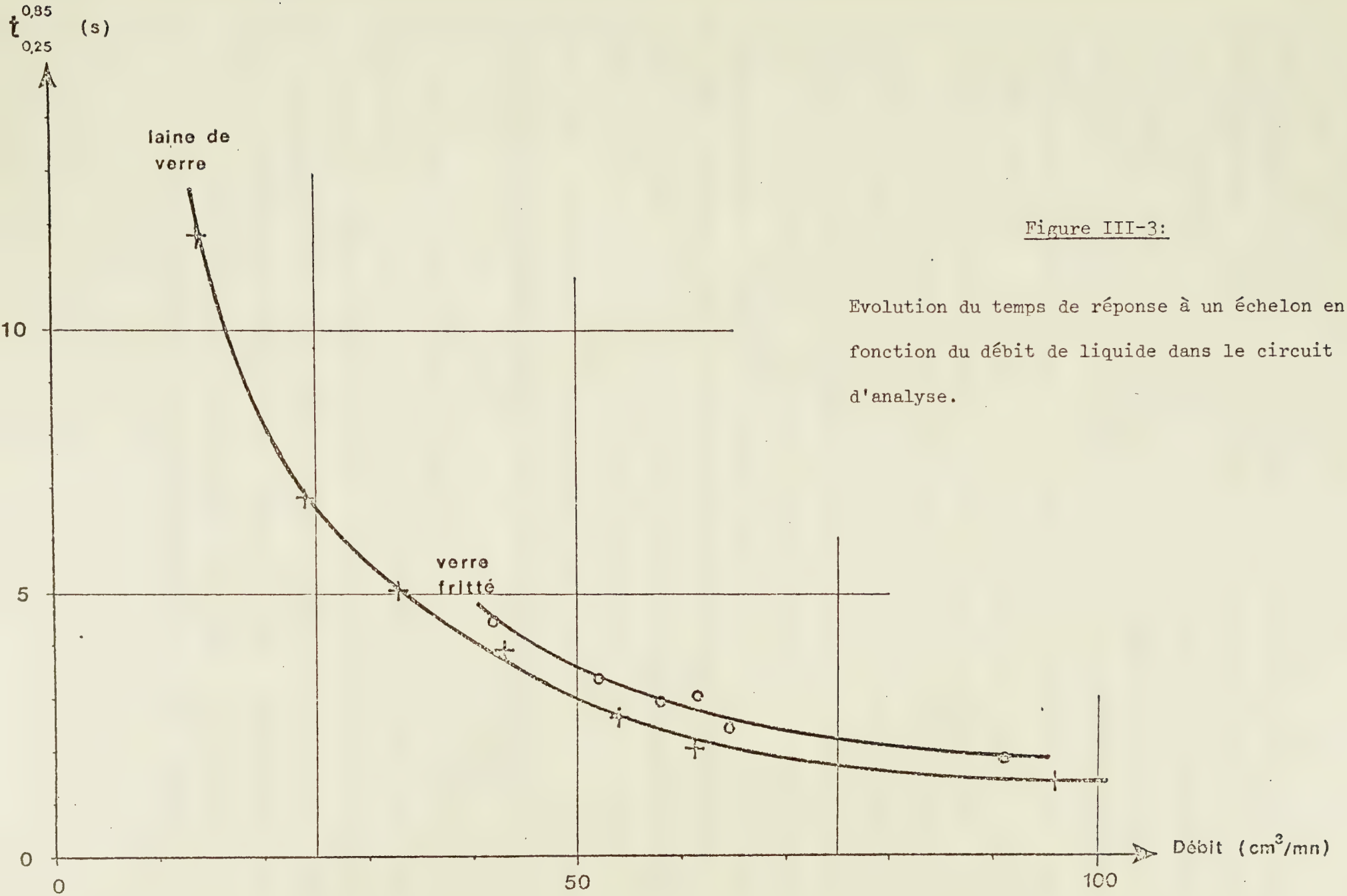


Figure III-3:

Evolution du temps de réponse à un échelon en fonction du débit de liquide dans le circuit d'analyse.

Outre le peu de bénéfice qu'il y aurait à augmenter indéfiniment le débit pour diminuer le temps de réponse, la présence du filtre nous impose sa modération. La perte de charge qu'il cause entraîne une forte dépression de pompage et provoque le dégazage de la solution à sa traversée. Les bulles ainsi formées perturbent la mesure colorimétrique lors de leur passage dans la cuve.

Le dégazage préalable de la solution d'attaque - qui a été adopté - ne résout que partiellement le problème, l'agitation pendant l'attaque s'accompagnant d'une redissolution d'air. On peut travailler sous vide, en réacteur étanche; cette solution qui a pour conséquence de compliquer le dispositif expérimental, pourra être envisagée si l'on veut accroître le domaine d'application de la méthode. Elle est inutile, nous le verrons, dans notre cas.

Dans le domaine des forts débits, la bourre de laine de verre, à débit identique, conduit à un temps de réponse inférieur d'environ 15 à 20 % à celui que l'on aurait avec le fritté de verre (fig.III-3). Elle cause en outre une dépression moindre et donc un moindre dégazage. C'est pourquoi elle sera employée de préférence à la pastille de verre fritté sauf, bien sûr, si la présence en suspension de très fines particules l'interdit.

III-3°) Recherche analogique du domaine des vitesses de dissolution susceptibles d'être étudiées.

En conclusion de l'étude préliminaire présentée ci-dessus, nous avons fixé le débit dans le circuit de mesure à 55 cm^3/mn. Il reste à déterminer la vitesse maximale des dissolutions que le système d'analyse permet de suivre, compte tenu du temps de réponse résiduel à ce débit. Pour cette détermination, on peut envisager de comparer la courbe cinétique expérimentale obtenue par notre méthode, avec la courbe théorique d'une réaction connue, ou, à défaut, avec la courbe cinétique déterminée par une autre méthode choisie comme référence.

L'absence de tel modèle théorique ou méthode de référence nous a conduit à procéder par analogie . Nous avons choisi un phénomène physique régi par une équation analogue à l'équation cinétique (50) et susceptible d'être suivi en continu avec les moyens à notre disposition. Le dépouillement des résultats sera un premier exemple de mise en oeuvre de notre méthode d'optimisation pour le traitement des mesures cinétiques expérimentales et en soulignera la polyvalence.

On montre en mécanique des fluides que le débit d'un liquide de masse volumique ρ , au travers d'un petit orifice percé au fond d'un réservoir cylindrique, peut être décrit par l'équation différentielle:

$$\frac{dm}{dt} = \rho.\sigma.\sqrt{2gh} \qquad (70)$$

où $\sqrt{2gh}$ représente la vitesse d'écoulement à la sortie de l'orifice et h la hauteur du liquide dans le réservoir. Il suffit pour cela que la section σ de l'orifice soit très petite devant Σ , celle du réservoir et que les pertes de charge soient négligeables. m étant la masse de liquide perdue par le réservoir depuis l'instant zéro et m_o la masse initialement contenue:

$$h = \frac{1}{\rho\Sigma}(m_o - m) \qquad (71)$$

En posant:

$$x = \frac{m}{m_o}$$

il vient:

$$\frac{dx}{dt} = \sigma\frac{\sqrt{2\rho g}}{m_o\Sigma} (1 - x) \qquad (72)$$

$$\frac{dx}{dt} = K' (1 - x)^{1/2} \qquad (73)$$

Cette équation est rigoureusement de la forme des équations cinétiques que nous désirons étudier.

La figure III-4 schématise le dispositif que nous avons utilisé pour l'étude expérimentale des perturbations dues au circuit d'analyse.
Le réservoir contenant une solution concentrée de nitrate d'uranyle est suspendu au plateau d'une balance enregistreuse. La courbe cinétique de perte de masse est notre référence.

Recueillant le nitrate d'uranyle dans le réacteur agité servant à nos dissolutions, nous enregistrons simultanément la variation de concentration, telle que la mesure notre dispositif d'analyse. Nous avons repété l'expérience avec des réservoirs de section d'orifice croissante, simulant des dissolutions de plus en plus rapides. En traitant de manière identique les deux courbes cinétiques, nous sommes en mesure de juger à partir de quelle vitesse la perturbation devient sensible.

Cette série de manipulations a été réalisée à l'aide de tubes de verre de 1 cm de diamètre, à fond sensiblement plat et percés d'un orifice. Ils reçoivent 10 cm^3 environ de solution de nitrate d'uranyle à 170 g/l afin qu'après leur vidange totale dans le réacteur, contenant un litre d'acide sulfurique décinormal, la concentration en uranium soit d'environ 0,83 g/l (équivalent à la dissolution de 1 g de trioxyde). L'augmentation de volume due à l'addition des 10 cm^3 de liquide pourra être tenue pour négligeable. La balance utilisée est une balance électronique de précision.

La mesure de concentration par colorimétrie est réalisée à 320 nm. Elle conduit, compte tenu des caractéristiques des appareils, à une déviation sur enregistreur d'une vingtaine de centimètres en fin de manipulation. Nous avons vérifié au préalable qu'à la longueur d'onde choisie et pour le domaine de concentration concernée, la loi de LAMBERT - BEER est applicable (proportion-

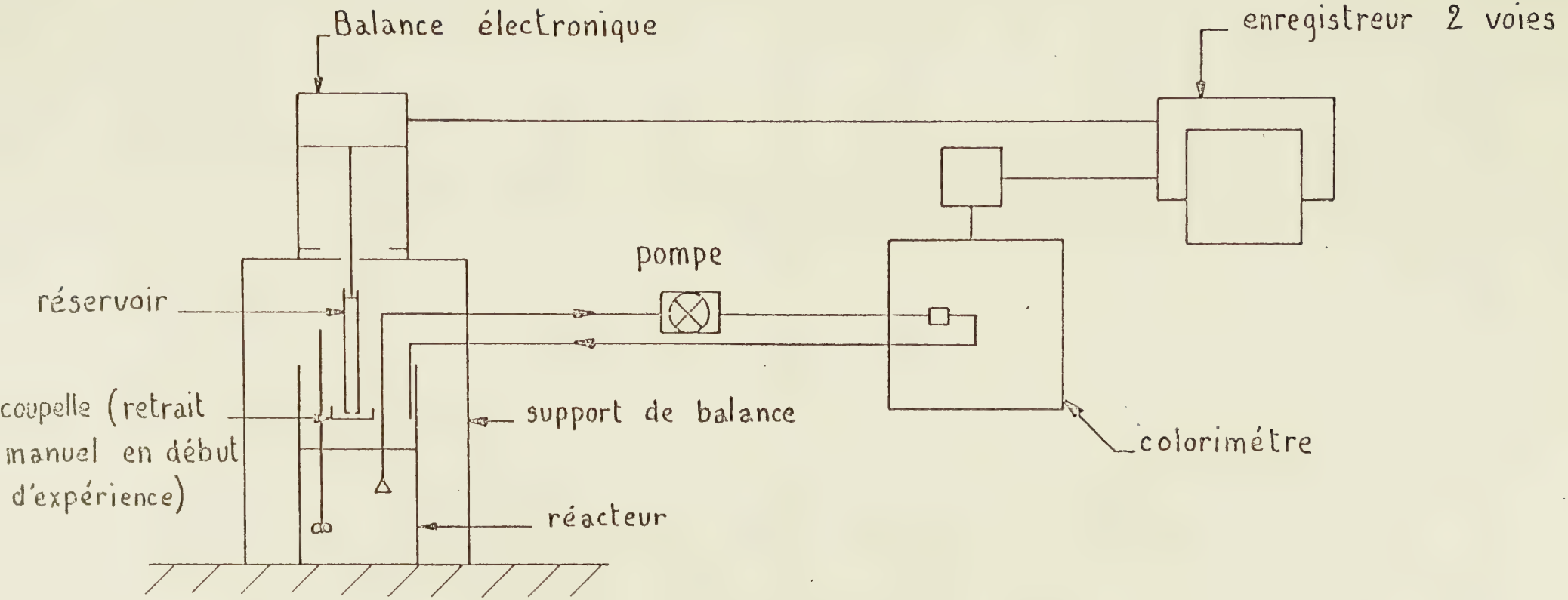


Figure III-4:

Dispositif expérimental pour l'étude analogique des perturbations dues au circuit d'analyse.

nalité de la densité optique à la concentration).

Nous avons également vérifié que l'agitation de la solution même lorsqu'elle est relativement faible, était suffisante pour que la dilution du liquide échappé du réservoir soit "instantanée" (c'est-à-dire très rapide devant le temps de réponse du système d'analyse). Pour ce faire, nous avons comparé la courbe de réponse à un échelon de 0,83 g/l d'uranium et la courbe obtenue en versant d'une traite les 10 cm^3 de solution concentrée dans le réacteur, et constaté leur identité (rappelons qu'un échelon de concentration est obtenu en faisant démarrer la pompe, le filtre plongeant déjà dans la solution et le circuit de mesure contenant une solution de concentration nulle en soluté).

Les tableaux de la page suivante permettent de comparer les valeurs de n_{opt} et K_{opt} obtenues à partir des deux enregistrements, pour sept vitesses d'écoulement (réservoirs 1 à 7). Le tableau III-1 correspond au cas où le circuit de mesure est équipé de la bourre de laine de verre, le tableau III-2 à celui où le filtre est constitué par la pastille de verre fritté. L'ensemble de ces résultats montrent, avec une bonne précision, que même avec le réservoir 7, pour lequel l'écoulement est le plus rapide, l'appareillage n'apporte pas de perturbation significative.

Ainsi que nous l'avions pressenti, la précision sur une manipulation isolée ne peut cependant être garantie à mieux que 5 % sur n, comme sur K.

Le cas le plus défavorable est représenté par le réservoir 7 du tableau 3, où le débit de pompage est le plus faible: 42 cm^3/ mn et où le circuit présente un volume mort en tête: l'entonnoir du filtre. Dans ces conditions, le temps caractéristique $t^{0,85}_{0,25}$ de l'écoulement est de 12,8 s, alors que le temps caractéristique de la réponse à un échelon de même hauteur pour le même débit est de 4,4 s. Un rapport de 3 entre ces deux termes ne semble donc pas préjudiciable. Cette remarque pourra être utilisée - avec prudence - par la suite.

n° de réservoir	valeurs optimales	mesure de perte de masse (balance électronique).	mesure de concentration (analyse colorimétrique).	débit de pompage (cm^3/mn)
1	n K	0,71 0,42	0,73 0,42	54
2	n K	0,55 1,10	0,56 1,08	"
3	n K	0,59 1,21	0,63 1,23	"
4	n K	0,59 1,69	0,57 1,71	"
5	n K	0,47 2,25	0,47 2,27	"
6	n K	0,56 2,91	0,58 3,05	"
7	n K	0,51 4,58	0,51 4,72	"

Tableau III-1:Influence de l'appareillage (filtre: bourre de laine de verre)

n° de réservoir	valeurs optimales	mesure de perte de masse	mesure de concentration	débit (cm^3/mn)
3	n K	0,63 1,09	0,64 1,09	65
5	n K	0,49 2,34	0,50 2,43	65
7	n K	0,49 4,48	0,49 4,45	42

On peut remarquer que le modèle d'écoulement du liquide est assez bien vérifié (n théorique = 0,50), surtout lorsque l'orifice est suffisamment large, les forces de frottement, capillarité, tension superficielle ayant une faible influence. Mais tel n'était pas notre propos.

La figure III-1 a montré que pour une vitesse initiale identique, la vitesse résiduelle pour une fraction dissoute x_1 donnée est d'autant plus grande que n est petit. Le paramètre n représente en quelque sorte la courbure c'est-à-dire la "vitesse" à laquelle diminue la vitesse de dissolution. Or la perturbation due à l'appareillage provient du mélange de deux tranches consécutives de liquide pendant le transport; le mélange est d'autant plus perturbateur que la différence de concentration des deux tranches est plus importante. En conséquence, à vitesse initiale identique, plus n est élevé, plus le gradient de concentration entre ces deux tranches de liquide dans le circuit de mesure diminue rapidement. Pour un K donné, le temps de réponse de l'appareillage perturbera d'autant moins nos mesures que la valeur de n pour la réaction étudiée, est grande .

En particulier, avec un débit de 55 cm^3/mn et n = 2/3, une dissolution dont la constante de vitesse K aura une valeur inférieure ou égale à 4,5 mn^{-1} pourra être étudiée sans altération, puisqu'elle l'est pour un exposant n = 0,50.

Nous nous sommes arrêtés au réservoir 7 ($t_{0,25}^{0,85}$ = 13 s pour 54 cm^3/mn). Il est délicat de travailler avec des écoulements plus rapides sans modifier profondément le dispositif expérimental manuel permettant le remplissage du tube et sa vidange, dans le réacteur, à partir de l'instant zéro. Compte tenu des cinétiques que nous entendons étudier, la démonstration de l'absence de perturbation jusqu'à 4,5 mn^{-1} nous suffira.

III-4°) Conclusions

Après avoir décrit l'appareillage permettant de suivre en continu la dissolution de particules solides dispersées, nous avons cherché à mesurer son inertie.

L'étude de la réponse du système d'analyse à un échelon de concentration montre que la perturbation ne peut être assimilée à une dilution en réacteur parfaitement agité. Elle permet toutefois de dégager l'influence du débit de liquide. Nous avons fixé celui-ci à 55 cm^3/mn pour la suite de nos travaux, valeur au-delà de laquelle il n'y a plus d'amélioration sensible du temps de réponse.

Grâce à l'analogie cinétique avec une loi de mécanique des fluides, nous avons montré que l'on peut suivre avec notre appareillage, sans perturbation significative, des réactions dont le paramètre cinétique K est inférieur ou égal à 4,5 mn^{-1} (fraction dissoute passant de 0,25 à 0,85 en 13 secondes ou plus).

IV- APPLICATION A LA DISSOLUTION DES SUBSTANCES CRISTALLISEES

Nous avons appliqué les moyens d'études mis au point - analyse continue et traitement des courbes cinétiques - à l'étude de la dissolution en réacteur agité de deux substances cristallisées: le sulfate de cuivre et le permanganate de potassium.

Le sulfate de cuivre représente le cas d'une substance dont les grains ont une forme compacte (exposant théorique: n = 2/3). Il a déjà été choisi par HIXSON et CROWELL (H6) comme exemple d'application de la " loi de la racine cubique ". Leur étude était cependant limitée à la dissolution d'environ 24 p. cent en masse du solide, apporté sous forme d'un cristal unique (6,9 g) en contact avec 70 cm^3 de liquide (soit une réduction de 17 p. cent de la surface et 9 p. cent du rayon de la sphère équivalente). Notre méthode permet au contraire de suivre la dissolution dans sa quasi-totalité. La présence en suspension d'un grand nombre de grains, de taille sensiblement identique, a pour conséquence la compensation statistique des irrégularités de structure et de forme, propres à chaque grain. Notre méthode doit conduire à une meilleure reproductibilité et donc une meilleure précision que celle que l'on peut attendre de la dissolution d'un grain unique.

Nous avons ensuite étudié la dissolution du permanganate de potassium, substance choisie pour la forme en aiguille de ses grains. Il s'agit uniquement ici de montrer la validité du modèle proposé (équation 50 avec n = 1/2) et l'intérêt de notre méthode pour en décider.

IV-1°) Dissolution du sulfate de cuivre

Le sulfate de cuivre ($Cu\,SO_4,\,5H_2O$) est soluble à 25°C à raison de

220 g par litre de solution. Il a une masse volumique de 2,29 g/cm^3. Il présente en solution aqueuse, une absorption maximale au voisinage de 744 nm. Le coefficient d'extinction molaire est de 1,9 10^4 cm^3/mole. La dissolution d'un échantillon de 10 g dans un litre conduit à une déviation sur enregistreur d'environ 20 cm et autorise à négliger la variation de concentration de la solution, face à la concentration à saturation. Dans ce domaine, la loi de BEER est vérifiée.

Le sulfate de cuivre utilisé est le produit pur pour analyse, tel qu'on le trouve dans le commerce, au préalable réparti par tamisage en fractions granulométriques dont la figure IV-1 donne l'histogramme.

La figure IV-2 montre un exemple de courbe cinétique, obtenue avec un échantillon de 10 g de sulfate de cuivre de granulométrie "31" (0,80 - 1,00 mm d'où d_o = 0,90 mm). La figure IV-3-a illustre le résultat du dépouillement sur calculateur, conduisant à:

$$\begin{cases} n_{opt} = 0,68 \\ K_{opt} = 2,48 \text{ mn}^{-1} \end{cases}$$

(Le pas retenu pour l'incrémentation Δn est de $\frac{1}{100}$)

Nous avons porté sur la figure IV-3-b les courbes représentant le mieux la dissolution si l'on impose à l'exposant n la valeur 0,50 ou la valeur 1,00 (optimisation du seul paramètre K). En comparant avec la courbe optimale (n = 0,68), on voit la finesse de résolution de notre méthode. Elle permet de distinguer la courbe théorique "la plus proche" des points extraits de la courbe cinétique expérimentale, parmi d'autres courbes théoriques possibles, proches malgré des différences sensibles de leur exposant.

Nous avons centré l'étude menée sur le sulfate de cuivre autour de deux paramètres:

- la granulométrie de l'échantillon afin de corroborer l'hypothèse de conservation de la forme géométrique des grains (réduction homothétique) dans un

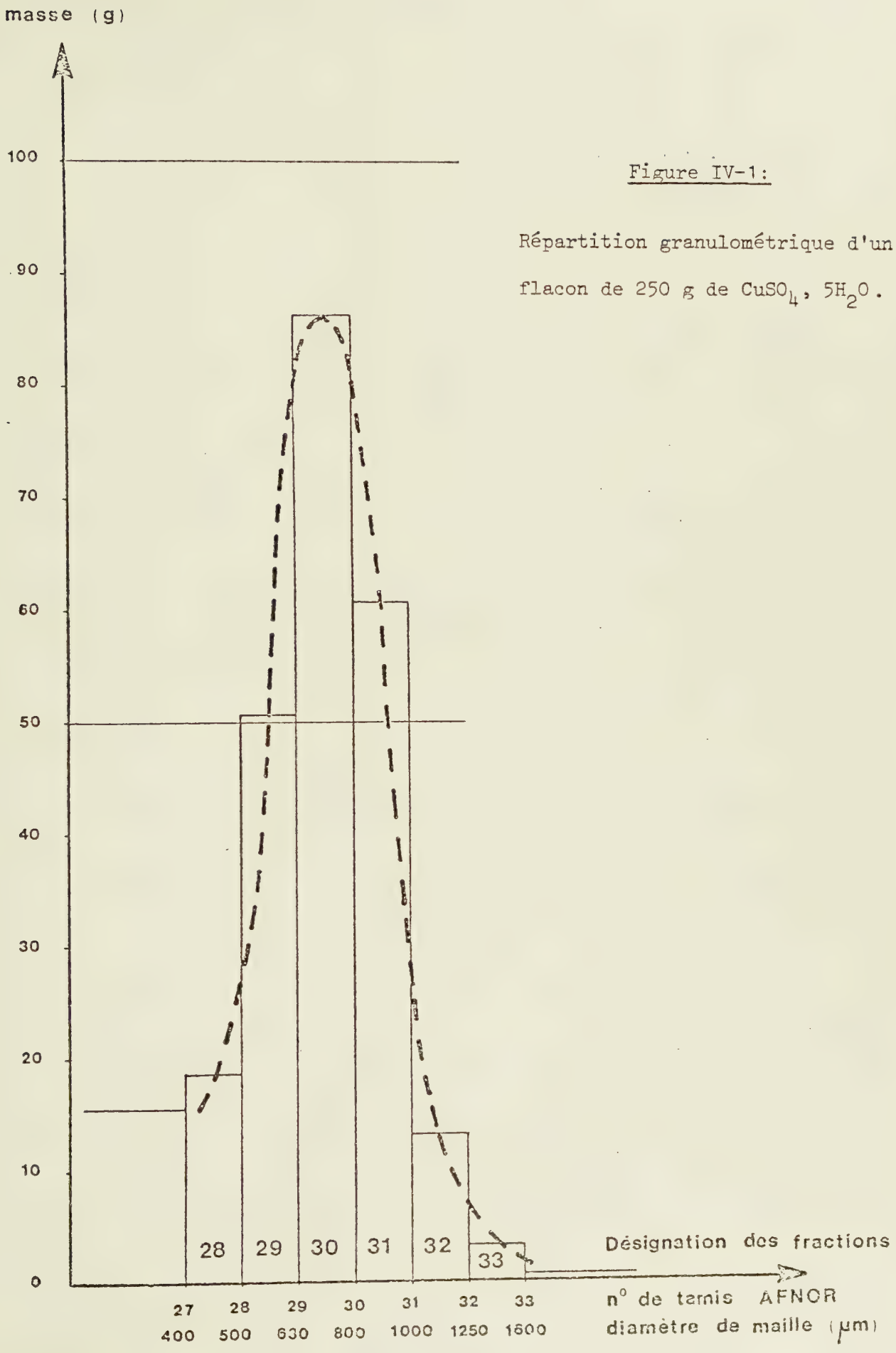


Figure IV-1:

Répartition granulométrique d'un flacon de 250 g de $CuSO_4$, $5H_2O$.

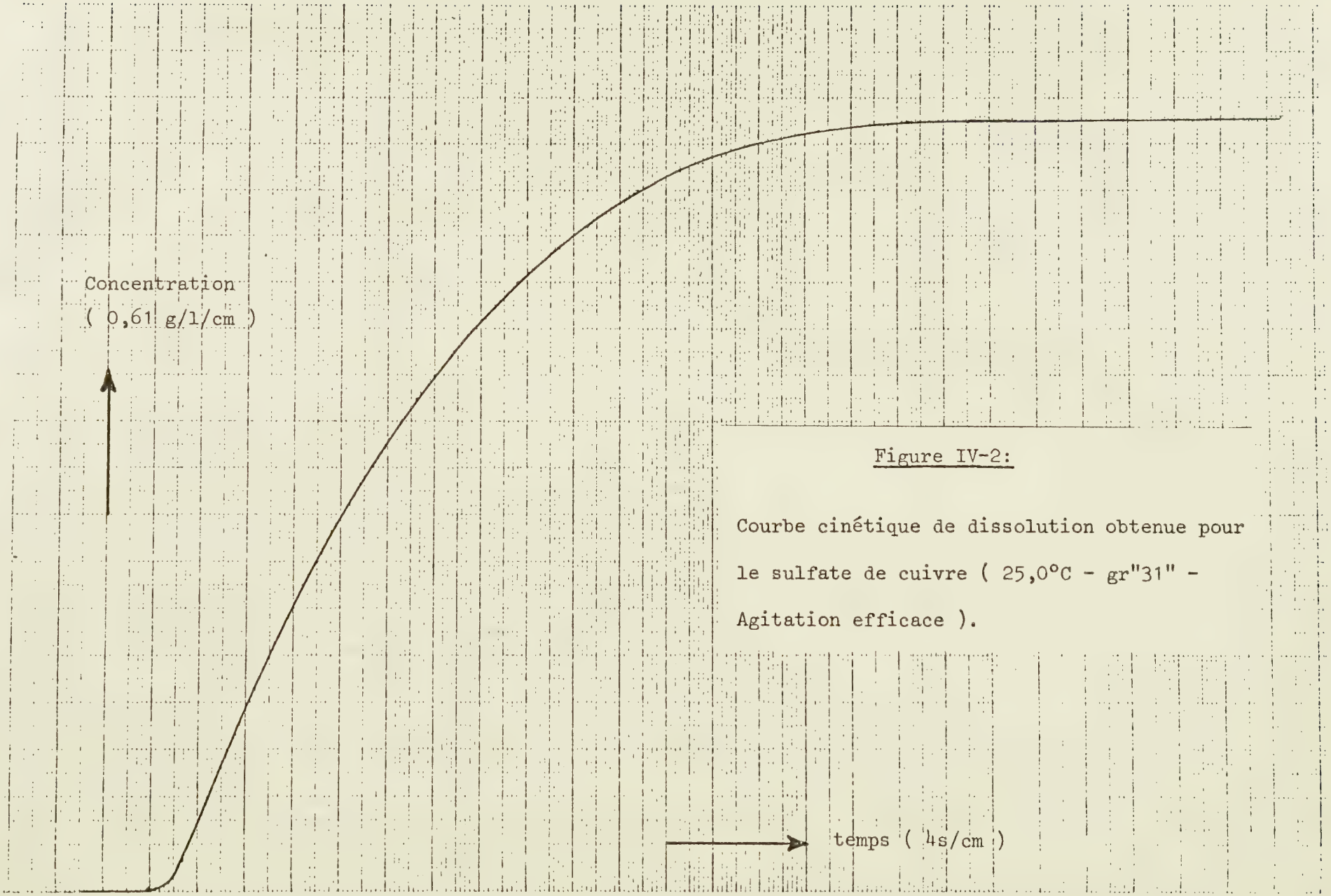


Figure IV-2:

Courbe cinétique de dissolution obtenue pour le sulfate de cuivre (25,0°C - gr"31" - Agitation efficace).

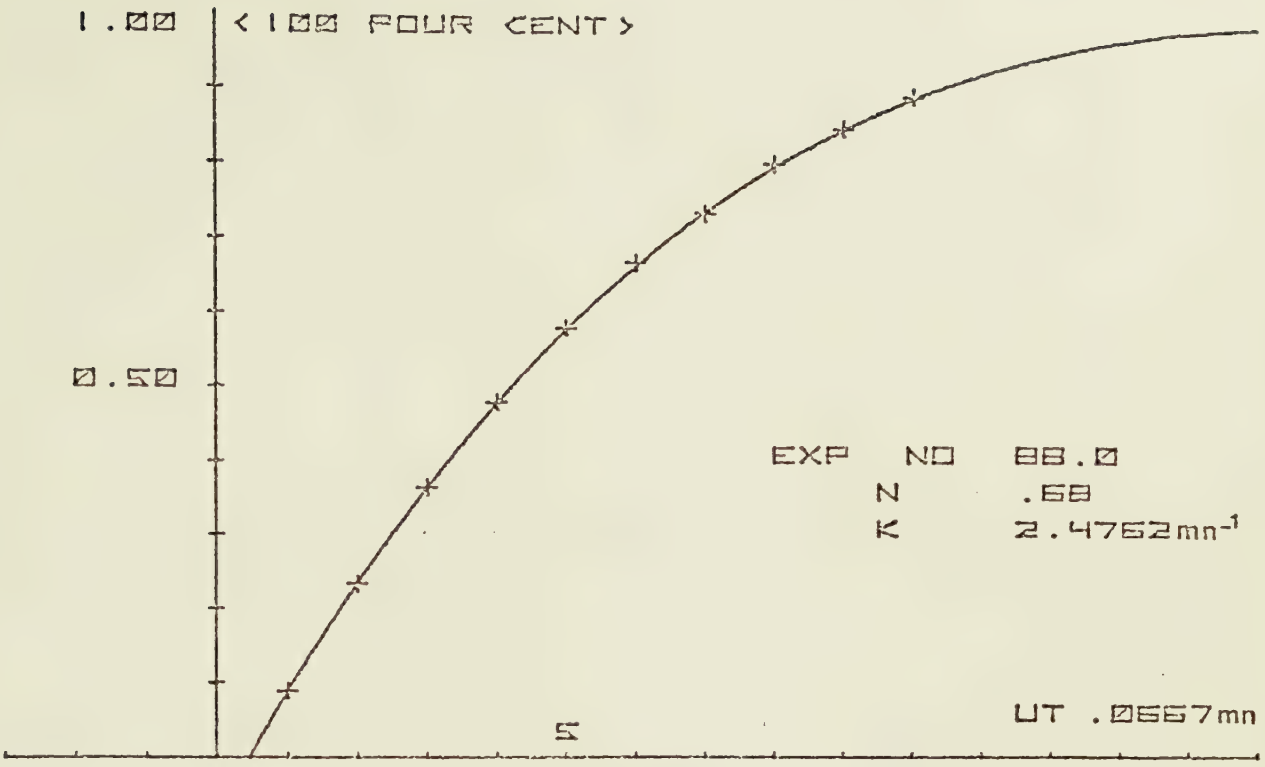


Figure IV-3-a:

Résultat du dépouillement de la courbe cinétique précédente (fig. IV-2).

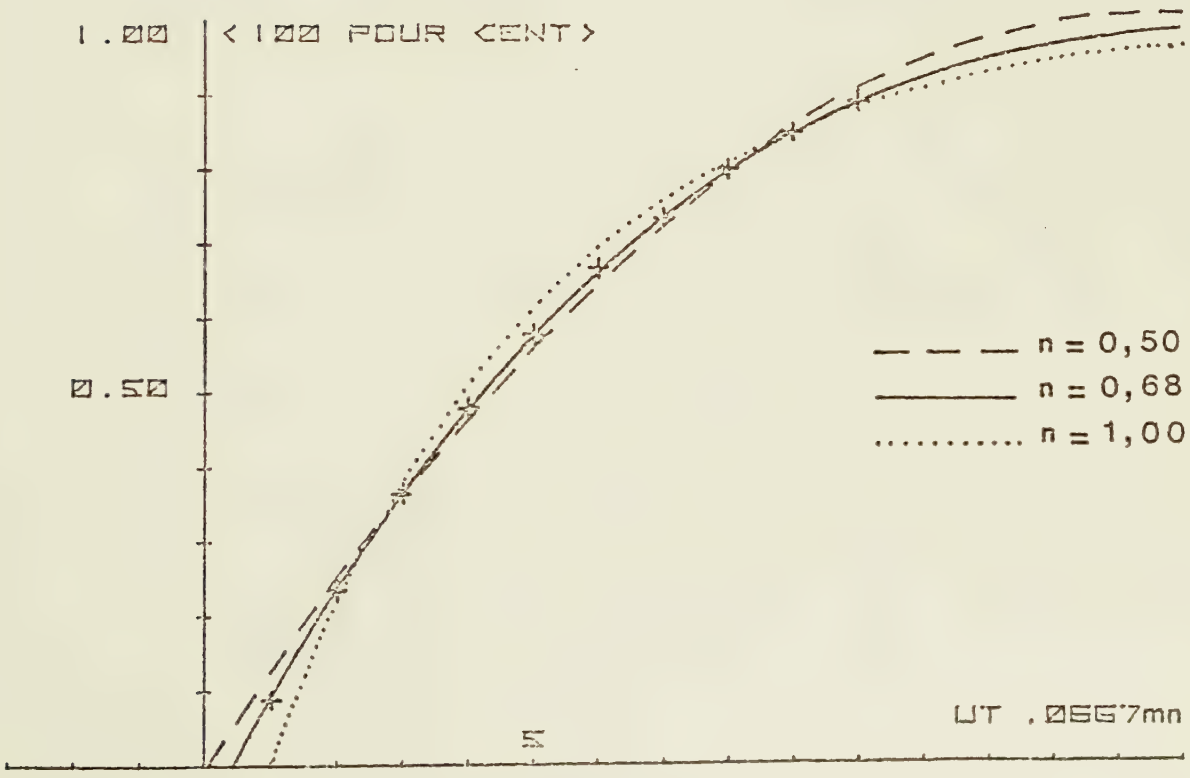


Figure IV-3-b:

Exemples de dépouillement avec choix de valeurs non optimales pour l'exposant.

très large domaine de dissolution: K doit varier comme $\frac{1}{\bar{d}_o}$,

- l'agitation, dont l'intensité sera déterminée par la forme de l'agitateur, sa vitesse de rotation ω, et son sens de rotation, le reste du dispositif d'attaque étant figé, afin de préciser les conditions à remplir pour assurer aux grains une réduction de taille à vitesse constante (n = 2/3).

Trois agitateurs de même forme ont été utilisés pour lesquels seul variait l'angle d'inclinaison des palettes par rapport au plan horizontal. L'étendue de cette variation est faible: de l'ordre de 30° pour le plus "plat" à 45° pour le plus "relevé", sans qu'il soit possible de le définir avec plus de précision. Nous désignerons dans la suite pour A1, A2, A3 les agitateurs en question, dans l'ordre des angles croissants avec le plan horizontal. Deux sens de rotation ont été étudiés avec A2: sens 1, pour lequel l'agitateur a tendance à faire descendre le liquide au centre du réacteur, sens 2, pour lequel il a tendance à le faire monter.

IV-1-a) Influence de l'agitation

Nous présentons l'ensemble de nos résultats, concernant l'étude de ce paramètre, dans les tableaux qui suivent.

ω(t/mn)	n_{opt}	$K_{opt}(mn^{-1})$	$1/t^{0,85}_{0,25}(mn^{-1})$
400	1,05	0,67	0,394
500	0,68	1,04	0,915
600	0,46	1,64	1,97
700	0,60	2,93	2,73
800	o,67	3,23	2,86

Tableau IV-1: Agitateur A1 (sens 1) gr"30"

ω(t/mn)	n_{opt}	$K_{opt}(mn^{-1})$	$1/^{0,85}_{0,25}(mn^{-1})$
300	1,07	0,52	0,296
400	0,77	0,82	0,652
500	0,49	1,70	1,80
600	0,57	3,04	2,94
700	0,63	3,30	3,00
800	0,67	3,51	3,13

Tableau IV-2 - Agitateur A 2 (sens 1) gr"30"

ω(t/mn)	n_{opt}	$K_{opt}(mn^{-1})$	$1/^{0,85}_{0,25}(mn^{-1})$
300	1,41	0,79	0,318
400	1,12	0,77	0,416
500	1,04	1,59	0,978
600	0,73	2,29	1,89
700	0,67	2,87	2,54
800	0,67	3,37	2,96

Tableau IV-3 - Agitateur A 2 (sens 2) gr"30"

ω(t/mn)	n_{opt}	$K_{opt}(mn^{-1})$	$1/t^{0,85}_{0,25}(mn^{-1})$
160	0,98	0,46	0,286
200	1,06	0,67	0,384
300	0,67	1,41	1,23
400	0,59	2,75	2,65
500	0,65	3,20	2,89
600	0,67	3,38	3,02
700	0,66	3,47	3,09
800	0,66	3,54	3,16

Tableau IV-4 - Agitateur A 3 (sens 1) gr"30"
(sens 1: liquide descendant au centre)

Toutes ces expériences ont été réalisées avec un échantillon de granulométrie "30" ("30" = numéro AFNOR du dernier tamis traversé, soit $0,630 \text{ mm} \leqslant d_o < 0,800 \text{ mm}$, donc $\bar{d}_o = 0,715$ mm). Rappelons également que l'agitateur est toujours centré dans le réacteur (celui-ci non cloisonné), sa partie inférieure à environ 5 mm du fond.

Les chiffres donnés représentent la moyenne d'au moins deux expériences. Il arrive, pour des expériences réalisées dans les mêmes conditions, de trouver des écarts sur n_{opt} pouvant aller jusqu'à 10 p. cent (entraînant, en conséquence, des écarts de même ordre de grandeur sur K_{opt}). Mais les écarts sur $1/t^{0,85}_{0,25}$ sont toujours inférieurs à 3,5 p. cent et souvent de l'ordre de un p.cent.Pour obtenir cette reproductibilité, nous avons dû veiller à conserver, pour toutes les expériences, exactement la même position des accessoires à l'intérieur du réacteur.

Quant aux fluctuations sur n_{opt} et K_{opt}, conséquence de l'optimisation simultanée de deux paramètres, elles illustrent la prudence qui doit entourer l'utilisation du couple (n_{opt}, K_{opt}) obtenu pour une expérience isolée.

Nous avons porté, figure IV-4, $1/t_{0,25}^{0,85}$ en fonction de la vitesse de rotation ω, pour les différents agitateurs étudiés. Les courbes obtenues appellent les remarques suivantes.

- Quelque soit l'agitateur, on distingue trois domaines d'agitation. Cette conclusion confirme celle d'HIXSON et CROWELL (H7), liée à l'observation de la dispersion des grains durant la dissolution.

- Si la vitesse d'agitation est inférieure à un seuil ω_1, elle est sans grande influence sur la vitesse de dissolution, qui ne dépend pas non plus du type d'agitateur. Ce cas correspond à celui où les grains restent immobiles sur le fond du réacteur (régime"passif" (H7) ou"inefficace", suivant notre terminologie). On peut penser qu'il s'établit au niveau des grains, une couche très concentrée, peu agitée. La vitesse de dissolution est alors limitée par la vitesse de diffusion verticale des ions ou molécules participant à la réaction. Les tableaux précédents montrent que, pour ces faibles valeurs de ω, l'exposant n_{opt} prend des valeurs nettement supérieures à 2/3; il perd tout sens physique. Sa valeur élevée traduit le ralentissement de la vitesse de dissolution, beaucoup plus rapide que ne le prévoit l'hypothèse de réduction homothétique à vitesse constante. Ce ralentissement peut être attribué au rassemblement des grains dans les zones où le mouvement du liquide est le plus faible.

La valeur ω_1 dépend bien évidemment de l'agitateur employé;elle est d'autant plus petite que celui-ci est plus efficace.

Dans le cas de ces agitations très faibles , on distingue sur les courbes cinétiques enregistrées une phase initiale de dissolution plus rapide,

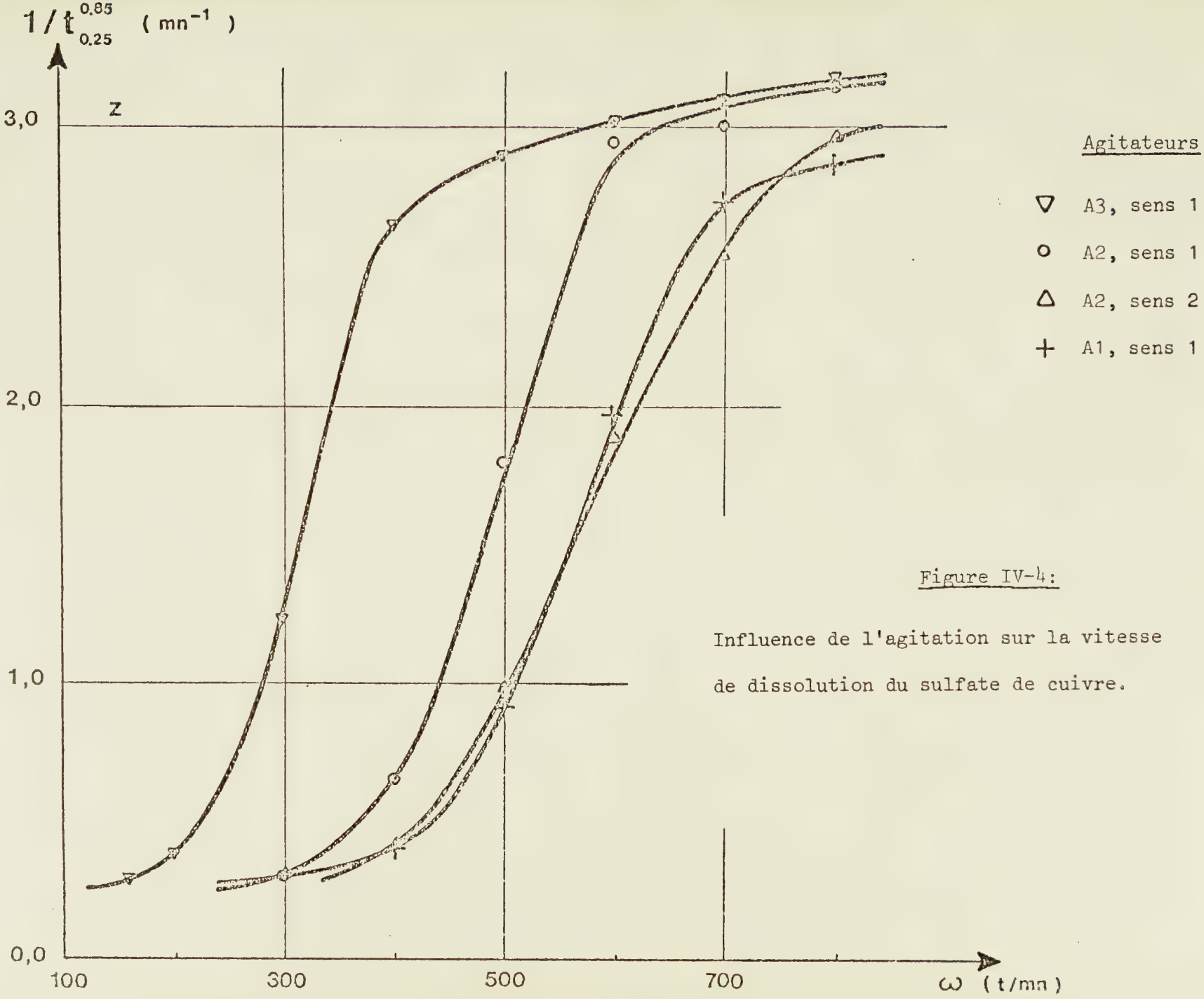


Figure IV-4:

Influence de l'agitation sur la vitesse de dissolution du sulfate de cuivre.

pouvant concerner 10 p. cent de la masse totale, correspondant à la descente des grains dans le liquide, après leur introduction.

- Le deuxième domaine, qui s'étend dans notre cas sur un intervalle $[\omega_1, \omega_2]$ d'environ 300 t/mn, quelque soit l'agitateur, montre en sa partie centrale, une évolution très rapide et sensiblement linéaire de la vitesse de dissolution avec la vitesse de rotation de l'agitateur. On retrouve ici une conclusion avancée par certains chercheurs au début du siècle (B5). Elle n'est vraie qu'en première approximation et dans un domaine étroit de vitesses d'agitation. Le taux de variation de la vitesse de dissolution avec la vitesse d'agitation semble dépendre peu du type d'agitateur (A 1, A 2 ou A 3), beaucoup plus du sens de rotation: il est plus faible pour le sens 2 (liquide montant au centre) que pour le sens 1. Cette remarque ne saurait cependant être généralisée à des formes d'agitateurs très différentes des nôtres sans une étude plus approfondie.

Dans cet intervalle $[\omega_1, \omega_2]$, n_{opt} prend des valeurs inférieures à 2/3 et passe par un minimum, sauf pour le sens de rotation 2.
La vitesse de dissolution garde donc, au cours de la dissolution , des valeurs plus importantes que ne le voudrait la loi de proportionnalité à la surface des grains, jointe à l'hypothèse de réduction de taille à vitesse constante. Cette conclusion conduit à admettre une augmentation de k avec le degré d'avancement de la dissolution. Dans cette zone critique, le coefficient de transfert de masse apparent (k/C_s) dépend de la taille des particules.

L'observation visuelle montre qu'une fraction renouvelée, plus ou moins importante, des grains introduits repose sur le fond du bécher et s'y déplace sensiblement en cercles concentriques (pour le sens de rotation 1). On retrouve ici ce que HIXSON et CROWELL ont appelé régime "circulaire", et nous, "intermédiaire" ou "critique" (Pour le sens de rotation 2 - liquide

soulevé au centre - le rassemblement des grains traînant au fond ressemble davantage à un tas mouvant, au centre du fond du réacteur).

Les grains étant en mouvement, on peut penser que, statistiquement, ils sont attaqués de façon homogène sur toutes leurs faces: leur forme géométrique peut se conserver. Mais il ne nous semble plus possible d'admettre la constance dans le temps de la vitesse moyenne d'avance de l'interface. En effet, à mesure que les grains diminuent de taille, ils restent plus longtemps en suspension, temps pendant lequel ils exposent toute leur surface à la dissolution. Ce phénomène vient limiter le ralentissement de vitesse lié à la diminution de l'aire géométrique des grains et se traduit globalement par des valeurs de l'exposant optimal inférieur à 2/3.

- Le troisième domaine,qui correspond à des vitesses de rotation de l'agitateur supérieures à ω_2 est le seul où l'agitation est suffisante pour assurer une suspension totale des grains. C'est le domaine du régime"turbulent" (H7), que nous appellerons "efficace". Pour ω supérieur à ω_2, la réduction est réellement homothétique, à vitesse constante. Le calcul conduit à des valeurs de n_{opt} égale à 2/3 avec une excellente précision.

La vitesse de dissolution ne dépend plus que très faiblement de l'agitation. Elle semble dépendre encore de la forme de l'agitateur. En fait,il est impossible de savoir si nos courbes possèdent une asymptote commune, la valeur de 800 t/mn étant une limite qu'en pratique, nous ne saurions dépasser à cause du vortex, des projections et de la fragilité de notre agitateur en verre.

Il est remarquable que de faibles différences sur les agitateurs (angle d'inclinaison des pales variant environ de 30° à 45°) se traduisent par des translations très sensibles des domaines d'agitation: le régime d'agitation efficace commence pour des valeurs de ω_2 de l'ordre de 500 t/mn pour notre meilleur agitateur (A 3, sens 1) et de l'ordre de 800 t/mn pour le plus mauvais (A 2, sens 2).

- Le sens de rotation de l'agitateur s'avère être un paramètre important: l'agitateur A 2, s'il tourne de manière à entraîner le liquide vers le haut au centre du réacteur (sens 2), voit son efficacité chuter approximativement au niveau de celle de A 1 pour le sens 1. Dans la zone"intermédiaire", la vitesse de dissolution varie encore à peu près linéairement avec la vitesse de rotation, mais avec un taux plus faible, ainsi qu'il l'a été signalé antérieurement.

Le sens de rotation 1 qui, pour un agitateur et une vitesse donnés, procure une agitation plus efficace, a été retenu pour la suite de nos travaux.

- L'exposant n optimal, supérieur à 1 pour les agitations très faibles, passe par un minimum inférieur à 2/3 dans la zone critique (sens de rotation 1). Il prend dons déjà la valeur 2/3 quelque part au début de cette zone. On arrive à cette conclusion inattendue qu'il existe une zone très étroite dans un domaine d'agitation faible où la dissolution procède par réduction homothétique, à vitesse constante - mais faible - c'est-à-dire où les grains sont attaqués de façon homogène sur toutes leurs faces, le coefficient de transfert de masse étant indépendant de leur taille, au moins sur l'étendue utile de trois granulométries (environ 10 à 90 p. cent de dissolution).Cette situation correspond probablement au cas où l'agitation est suffisante pour déplacer les grains sur le fond du réacteur, empêchant la formation de tas immobiles, et inférieure à la valeur nécessaire à la mise en suspension des premiers grains.

La figure IV-5 schématise l'évolution simultanée de l'exposant optimal et de la vitesse de dissolution (mesurée par $1/t_{0,25}^{0,85}$) dans les différents domaines d'agitation. La situation de ces domaines dans l'échelle ω est fonction de l'efficacité de l'agitateur et doit être déterminée expérimentalement dans chaque cas particulier.

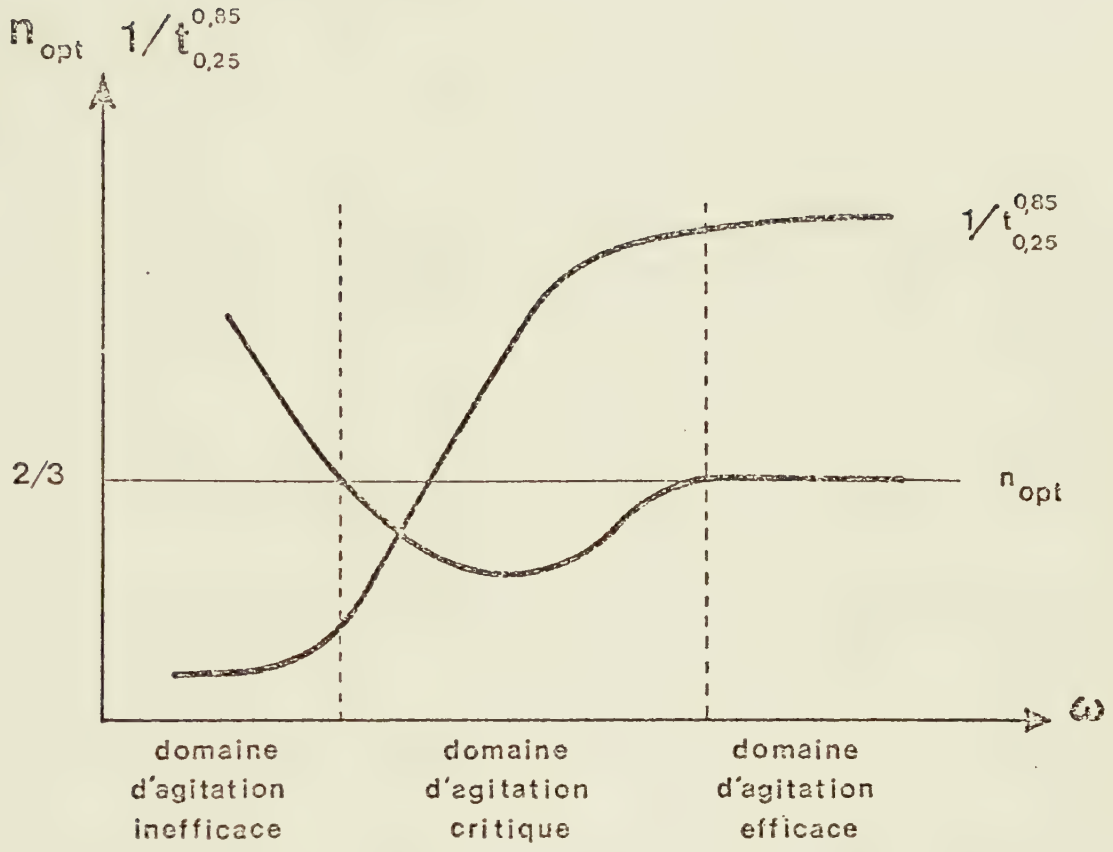


Figure IV-5:

Evolution de l'exposant optimal et du paramètre de vitesse $1/t^{0,85}_{0,25}$ dans les différents domaines d'agitation.

IV-1-b) Influence de la taille des particules

La taille des particules de l'échantillon soumis à dissolution est un paramètre important de l'étude cinétique. Elle intervient essentiellement sous deux formes. Pour une masse donnée, la surface totale initialement soumise à l'attaque est d'autant plus grande que les grains ont un diamètre initial moindre. La taille des particules peut également influencer leur mise en suspension et la vitesse relative solide-liquide.

Nous avons montré au paragraphe II-3-b qu'en cas de dissolution idéale (réduction homothétique à vitesse constante), le coefficient K_{opt} correspond nécessairement à n_{opt} égal à 2/3, et a la forme (55):

$$K_{2/3} = k \frac{s_o}{m_o}$$

soit, pour des grains homogènes et de forme compacte, de "diamètre" initial d_o (56):

$$K_{2/3} = \frac{6k}{\rho_s d_o}$$

k/ρ_s représentant en outre la vitesse u d'avance de l'interface réactionnelle. D'où:

$$\boxed{u = \frac{1}{6} K_{2/3} \cdot d_o} \qquad (74)$$

Les tableaux IV-5 et IV-6 résument l'influence de la taille initiale des particules sur la vitesse de dissolution, dans deux cas d'agitation intense.

On voit que les valeurs de n_{opt} restent proches de 2/3. La valeur moyenne, calculée sur les cinq fractions granulométriques est de 0,67 et 0,66. Les fluctuations individuelles autour de cette valeur peuvent être considérées raisonnablement comme des incertitudes expérimentales, proches dans ces

cas particulièrement favorables (agitation intense) de la limite inférieure de 5 p.cent envisagée précédemment.

Nous avons porté dans les tableaux IV-5 et IV-6 la valeur de K - appelée $K_{2/3}$ - calculée en fixant la valeur 2/3 à l'exposant n. Cette valeur de K est celle que l'on trouve par la méthode traditionnelle en mesurant la pente sur le graphique représentant $3 (1 - \sqrt[3]{1-x})$ en fonction de t.

Les deux tableaux montrent à l'évidence que dans les domaines d'agitation favorables et moyennant quelques précautions expérimentales, notre méthode d'investigation permet de traiter les cinétiques en milieu hétérogène avec une précision et une reproductibilité très honorables, comparables à celles obtenues avec les milieux homogènes.

Ils prouvent, avec la valeur de n_{opt} toujours très voisine de 2/3 et la constance de u, que l'hypothèse de réduction homothétique à vitesse constante est parfaitement licite. Le tableau IV-2 montre qu'avec l'agitateur A3, sens 1, déjà considéré comme le plus efficace, la dispersion sur u est particulièrement faible si l'on part de granulométries différentes. On peut en déduire la vitesse d'avance de l'interface réactionnelle, constante donc au cours de la dissolution, pour le sulfate de cuivre, à 25°C dans l'eau.

$$\boxed{u = 4,1 \times 10^{-2} \text{ cm/mn}} \qquad (75)$$

En reprenant l'équation proposée au chapitre I pour définir le paramètre de transfert de masse k_{tm} (15):

$$\frac{dv}{dt} = - k_{tm} . S . (C - C_i)$$

on peut présenter le résultat précédent en termes de transfert de masse pour le cuivre, en supposant la solution saturée à l'interface, et de concentration pratiquement nulle loin des grains (54 et 55):

gr	$\bar{d}_o$ (mm)	n_{opt} (S.D)	K_{opt} (mn^{-1})	$K_{2/3}$ (mn^{-1})	$1/t^{0,85}_{0,25}$ (mn^{-1})	$K_{2/3} \cdot t^{0,85}_{0,25}$ (S.D)	$1/t^{0,50}_{0}$ (mn^{-1})	$K_{2/3} \cdot t^{0,50}_{0}$ (S.D)	u (mm/mn)
28	0,450	0,69	5,95	5,91	5,17	1,14	9,38	0,630	0,44
29	0,565	0,64	3,96	4,07	3,57	1,14	6,52	0,624	0,38
30	0,715	0,67	3,37	3,34	2,96	1,12	5,40	0,619	0,40
31	0,900	0,69	2,73	2,66	2,33	1,14	4,35	0,611	0,40
32	1,125	0,67	2,19	2,18	1,95	1,12	3,53	0,618	0,41
valeur moyenne		0,67				1,13		0,620	0,41
valeur théorique		2/3				1,13		0,619	

Tableau IV-5: Agitateur A 2, sens 2, à 800 t/mn ($u = \frac{1}{6} K_{2/3} \cdot \bar{d}_o$)

gr	$\bar{d}_o$ (mm)	n_{opt} (S.D)	K_{opt} (mn^{-1})	$K_{2/3}$ (mn^{-1})	$1/t^{0,85}_{0,25}$ (mn^{-1})	$K_{2/3} \cdot t^{0,85}_{0,25}$ (S.D)	u (mm/mn)
28	0,450	0,61	5,18	5,53	4,88	1,13	0,42
29	0,565	0,65	4,15	4,25	3,75	1,13	0,40
30	0,715	0,67	3,38	3,42	3,02	1,13	0,41
31	0,900	0,67	2,76	2,74	2,41	1,14	0,41
32	1,125	0,69	2,23	2,18	1,93	1,13	0,41
valeur moyenne		0,66				1,13	0,41
valeur théorique		2/3				1,13	

$$k_{tm} = \frac{k}{Cs} = \frac{\rho_s u}{Cs}$$

ρ_s est la masse volumique du sulfate de cuivre et Cs , sa concentration massique à saturation à 25°C. Avec:

$$\begin{cases} Cs = 0{,}29\ g/cm^3 \ (\text{ en } CuSO_4 \text{ anhydre }) \\ \rho_s = 2{,}29\ g/cm^3 \end{cases}$$

on obtient:

$$\boxed{k_{tm} = 0{,}32\ cm/mn} \qquad (76)$$

En termes de vitesse spécifique de dissolution ($k = \rho_s u$) :

$$\boxed{k = 1{,}6\ mg/cm^2/s}$$

Nous avons porté dans les tableaux IV-5 et IV-6, la valeur de $1/t_{0,25}^{0,85}$ et le produit $K_{2/3}.t_{0,25}^{0,85}$. L'excellente constance de ce dernier et sa conformité à la valeur théorique 1,13, calculée au paragraphe II-3-d montre que, lorsque la réduction homothétique à vitesse constante est assurée, le paramètre $1/t_{0,25}^{0,85}$ peut être choisi sans inconvénient comme paramètre de vitesse de dissolution.

Nous avons porté également $1/t_0^{0,50}$ et $K_{2/3}.t_0^{0,50}$ dans le tableau IV-5 pour montrer que ce paramètre pouvait lui-aussi être choisi comme paramètre de vitesse, aux réserves près, émises paragraphe II-3.

Signalons enfin que l'échantillon "28" voit son paramètre de vitesse K dépasser la valeur 4,5 mn^{-1}, jusqu'à laquelle l'étude présentée au paragraphe III-3 a permis d'assurer l'absence de perturbation liée au temps de réponse du système d'analyse. Les résultats concernant cet échantillon doivent donc être acceptés avec prudence. Il semble néanmoins que la perturbation soit encore négligeable pour de telles vitesses de dissolution (fraction dissoute passant de 0,25 à 0,85 en 12 secondes environ).

Une série de manipulations réalisées avec l'agitateur A1 tournant à 800 t/mn dans le sens 1 (régime "efficace"), avec des échantillons de granulométrie "29","30" et "31", a conduit à des résultats en concordance parfaite avec ceux que nous venons de présenter. La vitesse d'avance de l'interface obtenue est cependant un peu plus faible ($3,9\text{-}10^{-2}$ cm/mn), ce que pouvait laisser prévoir la figure IV-4 (courbe de l'agitateur A1 sensiblement au dessous de celles de A2 et A3 encore à 800 t/mn).

Le tableau IV-7 montre l'influence de la taille initiale des particules sur la vitesse de dissolution dans le domaine des agitations très faibles.

gr	n_{opt} S.D	K_{opt} (mn^{-1})	$1/t^{0,85}_{0,25}$ (mn^{-1})
27	1,58	1,24	0,411
28	1,45	0,96	0,369
29	1,19	0,83	0,430
30	1,14	0,79	0,421
31	1,12	0,75	0,416

Tableau IV-7 - Agitateur A 2, sens 2, à 400 t/mn

De ces résultats, il ressort essentiellement, au-delà d'une certaine dispersion , que la vitesse de dissolution, chiffrée par $1/t^{0,85}_{0,25}$, ne dépend plus de la granulométrie initiale: une plus grande division du solide n'assure pas une dissolution plus rapide. Cette conclusion est en accord avec la

constatation expérimentale du rassemblement des grains en tas immobiles.

La valeur élevée de n_{opt} - d'autant plus élevée que la poudre est plus fine - traduit le ralentissement de la vitesse de dissolution et sa réduction à une valeur commune, après un départ rapide (tas en cours de formation) où le degré de division du solide a une influence.

IV-1-c)Comparaison avec les résultats de la littérature. Conclusions

Appliquée à la dissolution du sulfate de cuivre ($CuSO_4$, $5H_2O$) dans l'eau, notre méthode permet de retrouver avec une bonne précision des résultats connus - " loi de la racine cubique ", c'est-à-dire réduction homothétique à vitesse constante - sur un intervalle de dissolution (10 à 90 p.cent) bien supérieur à ceux que l'on a coutume d'envisager. Elle permet de préciser le domaine d'agitation dans lequel cette loi est vérifiée.

Dans ce domaine, il est alors possible d'avoir accès à des paramètres de dissolution significatifs. Nous proposons la valeur $4,1.10^{-2}$ cm/mn pour la vitesse d'avance de l'interface lors de la dissolution du sulfate de cuivre dans l'eau à 25°C, en réacteur agité efficacement. Elle conduit à un coefficient de transfert de masse (défini par l'équation 15) de 0,32 cm/mn. Ces valeurs sont indépendantes de la taille des particules sur l'étendue 0,5-1 mm. Même en régime efficace ($n_{opt} = 2/3$), elles sont sensibles à l'agitation et augmentent très légèrement avec la vitesse de rotation de l'agitateur.

Le coefficient de transfert de masse k_{tm} est à rapprocher du coefficient K proposé par " International critical tables " qui a la même signification:

" K " = 0,039 cm/mn

Cette valeur, dix fois plus faible que la nôtre, peut être attribuée à une agitation modérée, conséquence du dispositif expérimental: surface exposée à la

dissolution placée sous l'agitateur, tournant à 400 t/mn. La figure IV-4 fait apparaître elle aussi un rapport 10 entre la hauteur des paliers extrêmes d'une courbe.

A partir de calculs voisins de ceux que nous avons développés au chapitre II-2-a, ZDANOVSKII (Z1) a proposé pour la dissolution du sulfate de cuivre:

" K " = 0,18 cm/mn

sa constante ayant la signification de notre coefficient de transfert de masse k_{tm}.

Le dispositif expérimental est constitué d'un tube vertical calibré à travers lequel le liquide circule de bas en haut, à vitesse connue. Le coefficient de transfert de masse est calculé à partir de la perte de masse, durant les premiers instants, d'un cristal unique maintenu en suspension par le courant et dont la dissolution est supposée suivre la loi de la racine cubique.

La valeur obtenue par ZDANOVSKII est environ la moitié de celle que nous proposons. Ici encore, l'agitation peut être mise en cause. Dans le cas de ZDANOVSKII, elle n'excède pas la valeur juste nécessaire à la sustentation du cristal. Dans notre cas, la mesure a été faite en choisissant une vitesse de rotation de l'agitateur dans le domaine efficace, c'est-à-dire excédant la valeur strictement nécessaire à la mise en suspension de tous les grains.

Les valeurs des coefficients de transfert précédemment rapportées peuvent être traduites en épaisseur de couche limite, selon la théorie de BRUNNER-NERNST ($\delta = \frac{D}{k_{tm}}$). On trouve (en prenant $D = 3.10^{-6}$ cm^2/s pour le coefficient moyen de diffusion du sulfate de cuivre):

Nous: $\delta = 4,2$ µm

ICT : $\delta = 46$ µm

Z1 : $\delta = 10$ µm

De ces comparaisons, il ressort que la vitesse de dissolution d'un solide n'a pas de sens, détachée du contexte expérimental. Le dispositif que nous avons adopté - particules en suspension dans un réacteur agité par une palette - conduit à des vitesses de transfert élevées.

IV-2°) Dissolution du permanganate de potassium

Le modèle developpé au paragraphe II-2-a prévoit un exposant 2/3 pour l'équation de dissolution de particules compactes. Cela suppose que le paramètre k (éq.33) est indépendant de la taille des particules sur l'étendue utile de trois granulométries. Nous venons de voir que cette condition n'est remplie que pour le régime d'agitation efficace.

Le modèle prévoit en revanche un exposant 1/2 pour des grains ayant la forme d'un cylindre , de grande longueur devant le diamètre. En choisissant d'étudier la dissolution du permanganate de potassium, corps cristallisé sous forme d'aiguilles, nous avons voulu montrer l'intérêt de notre méthode d'optimisation pour suivre les faibles variations de l'exposant cinétique qu'entraîne une modification de la forme initiale des grains à dissoudre.

L'absorption de la solution a été mesurée à 526 nm . La forte coloration du permanganante (coefficient d'extinction molaire: $5,5.10^6$ cm^2/mole) conduit à utiliser une cuve de 1 mm d'épaisseur et un échantillon de faible masse. 0,26 g de sel dissous dans un litre d'eau donne une courbe cinétique ayant une amplitude d'une vingtaine de centimètres. Nous nous sommes assurés que la loi de LAMBERT-BEER est vérifiée dans ce domaine de concentration.

L'échantillon de permanganate de potassium soumis à dissolution est trié grain par grain, manuellement, afin de garantir un diamètre sensiblement constant et un rapport longueur/diamètre adéquat.

L'agitation se situe dans le domaine efficace, tel qu'il a été défini pour le sulfate de cuivre.

IV-2-a) Aiguilles de grande longueur

Nous avons sélectionné des aiguilles de permanganante aussi identiquement cylindriques que possible, de diamètre voisin de 0,5 mm et de 8 à 10 mm de long, en écartant les plus friables.

Trois échantillons de 0,26 g ont été prélevés pour dissolution et ont donné, en moyenne et écart-type:

$$n_{opt} = 0,51 \pm 0,02$$

$$K_{opt} = 1,45 \pm 0,04$$

La valeur de n_{opt} confirme la validité de l'assimilation des grains à des cylindres sans effet d'extrémité.

La figure IV-6 illustre l'une des expériences. Elle montre l'excellente précision du modèle, tout au long de la dissolution.

IV-2-b) Aiguilles courtes

Nous avons sélectionné deux séries de particules ayant encore un diamètre de l'ordre de 0,5 mm. La longueur est de 4 à 5 mm pour la première série et environ 3 mm pour la seconde. Après dissolution, le traitement des courbes donne (tableau IV-8):

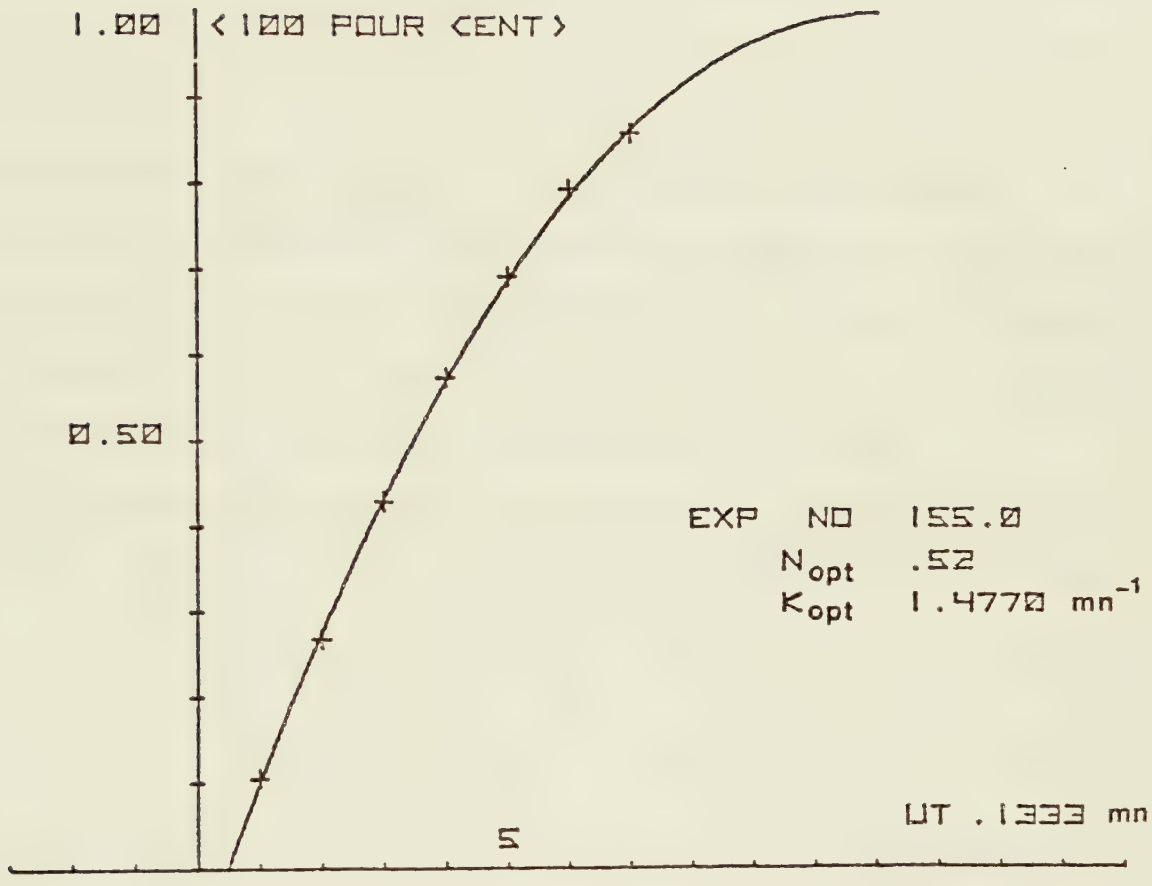


Figure IV-6:

Analyse de la courbe cinétique de dissolution d'aiguilles de permanganate de grande longueur.

l_o(mm)	$\sim$ 5	$\sim$ 3
n_{opt}	0,54	0,60
$K_{opt}(mn^{-1})$	1,46	1,61

Tableau IV-8 : Influence de la longueur des aiguilles sur les paramètres n_{opt} et K_{opt}

Comme l'on pouvait s'y attendre, la dissolution de particules de même taille, ayant une forme intermédiaire entre la sphère et le cylindre allongé peut être représentée par l'équation (50) avec un exposant compris entre 2/3 et 1/2., d'autant plus proche de 2/3 que l_o/d_o est proche de 1.

La valeur de K_{opt} ne peut plus être rattachée de façon simple aux paramètres cinétiques caractéristiques de la substance dissoute. Elle peut servir à calculer $t_{0,25}^{0,85}$ si l'on veut comparer la vitesse de deux dissolutions (Eq. 63).

IV-3°) Conclusions

Nous avons montré que la dissolution des substances cristallisées ($CuSO_4$, $5H_2O$ - $KMnO_4$) dispersées en réacteur agité, suit les lois cinétiques simples définies au chapitre II, traduisant la conservation de leur forme géométrique au cours du temps et que résume l'équation (50). Ces lois sont valables sur un très large intervalle de dissolution (10 à 90 p.cent) pourvu que l'agitation du milieu soit suffisamment intense (domaine "efficace")

La recherche de l'exposant optimal et l'étude de sa variation avec la

vitesse de rotation de l'agitateur jointe à l'étude de la variation de la vitesse de dissolution ($1/t_{0,25}^{0,85}$) permettent de caractériser les domaines d'agitation: "inefficace", "critique", "efficace". Elles peuvent conduire à l'optimisation de l'agitation: choix de l'agitateur qui relègue le domaine efficace à la plus basse valeur de rotation (ou à la plus basse puissance consommée).

Une étude plus approfondie du domaine critique permettrait, à partir de l'exposant optimal correspondant, de définir avec une bonne précision la vitesse minimale de rotation d'un agitateur donné, conduisant à la suspension totale des particules. L'influence de la densité des particules pourrait être dégagée par comparaison entre plusieurs sels.

Au-delà des exemples traités ou suggérés, l'analyse en continu des solutions et le traitement des courbes cinétiques, tels que nous les avons mis au point, peuvent apporter une contribution à de nombreuses études de transfert solide-liquide.

V - APPLICATION A LA DISSOLUTION DU TRIOXYDE D'URANIUM

L'étude menée jusqu'à présent a permis de suivre la dissolution dans l'eau de particules cristallisées, maintenues en suspension dans un réacteur agité. Nous allons maintenant appliquer la même méthode pour suivre une dissolution avec réaction chimique: celle du trioxyde d'uranium amorphe en milieu acide.

On peut symboliser la réaction par l'équation chimique:

$$UO_3 + 2H^+ \longrightarrow UO_2^{++} + H_2O$$

La différence essentielle avec les dissolutions précédemment étudiées réside dans l'intervention des ions H^+ dont la présence au contact du solide est nécessaire pour assurer le transfert des charges. La vitesse de leur diffusion à travers la couche limite entourant les particules, puis la vitesse de la réaction chimique,conditionnent la vitesse globale perçue par l'expérimentateur, au même titre que la vitesse de diffusion des produits de réaction.

L'importance de l'acide sulfurique dans les traitements hydrométallurgiques, dont celui des minerais d'uranium, nous a conduits à le choisir pour notre étude. On peut cependant s'attendre à voir l'influence de la concentration en ions sulfate et hydrogéno-sulfate se superposer à celle de la concentration en ions H^+. En particulier, en milieu sulfurique, les ions uranyle passent en solution à l'état de complexes de la forme $UO_2(SO_4)_n^{2-2n}$, l'association la plus stable correspondant vraisemblablement à n = 3. C'est pourquoi, nous avons jugé utile de comparer les attaques en milieu sulfurique et perchlorique.

Avant toutes choses, précisons les traitements chimiques ayant conduit au trioxyde d'uranium utilisé pour nos manipulations.

V - 1°) Préparation du trioxyde d'uranium et observations préliminaires

Le trioxyde dont nous disposons est issu d'une solution de nitrate d'uranyle dont nous avons précipité l'uranium par l'ammoniaque sous forme de diuranate d'ammonium:

$$2UO_2^{++} + 2NH_4^{+} + 6OH^{-} \longrightarrow (NH_4)_2\, U_2O_7 + 3H_2O$$

Le précipité jaune a été recueilli par centrifugation puis séché à l'étuve (110°C). Il a ensuite été porté à 300°C pendant une dizaine d'heures dans un four ventilé. A cette température, l'oxyde stable est le trioxyde, solide orange foncé lorsqu'il est anhydre. La décomposition thermique du diuranate peut être écrite:

$$(NH_4)_2\, U_2O_7 \longrightarrow 2NH_3 + H_2O + 2UO_3$$

L'oxyde ainsi obtenu a été broyé doucement en mortier et réparti par tamisage en fractions de différentes granulométries. Comme le sulfate de cuivre, nous désignerons, pour simplifier, chaque fraction granulométrique par le numéro du dernier tamis traversé et affecterons à la taille des grains une valeur $\bar{d}_o$ unique égale à la moyenne des diamètres de maille des tamis délimitant cette fraction.

L'examen au microscope électronique montre que les grains d'oxyde ont une forme compacte. Ils sont légèrement crevassés et paraissent constitués de particules submicroniques agglomérées.

Leur masse volumique apparente a été mesurée au pycnomètre, dans le benzène. Elle est d'environ 5 g/cm^3. Compte-tenu de la densité théorique de l'oxyde (7,3 g/cm^3), ces particules présentent donc une porosité moyenne de l'ordre de 30 %. Cette valeur ne tient pas compte des crevasses de surface que le benzène remplit.

L'examen visuel de l'attaque du trioxyde par l'acide sulfurique révèle le dégagement, sous forme de fines bulles, de l'air emprisonné à l'intérieur des grains. On constate que quelques grains tardent à se dissoudre et que d'autres se désagrègent.

Avant utilisation, nous avons mesuré la reprise en eau de nos échantillons d'oxyde en pesant un prélèvement avant et après un second traitement à 300°C. On constate une perte de poids après chauffage de 3 à 3,5 % soit environ une demi-molécule d'eau par molécule de trioxyde (0,5 mole de H_2O représenterait 3,15 % de perte en poids). Il faut donc considérer que le trioxyde utilisé pour nos manipulations est partiellement hydraté.
Nous adopterons la formule globale:

$$UO_3 , 0.5H_2O$$

pour la molécule, sans préjuger de la structure réelle.

Les mesures de concentration par colorimétrie dépendent du coefficient d'extinction molaire du sulfate d'uranyle en milieu sulfurique. Il a été mesuré à 320 nm, en milieu acide 0,1 N. Il vaut 2,5. 10^5 cm^2/mole. Compte tenu de l'appareillage, il conduit à une déviation d'environ 20 cm sur l'enregistreur pour la dissolution d'un gramme de trioxyde. Ce coefficient dépend de la concentration en acide, conséquence de la complexation des ions uranyle par les ions sulfate . Nous avons vérifié que cette dépendance ne perturbe pas nos mesures (les ions sulfate sont en fort excès par rapport aux ions uranyle pendant toute la dissolution). L'intensité de la lumière absorbée par la solution reste proportionnelle à la concentration en uranium dissous dans l'intervalle 0-1 g, pour des acidités initiales en acide sulfurique allant de 0,05 à 5 N.

La présence en suspension de fines particules et de colloïdes apparaissant au cours de la dissolution nous a obligé à renoncer à la filtration de la solution, avant l'acheminement au colorimètre, par une bourre de laine de verre. Différents essais nous ont conduits à l'emploi d'une pastille de verre fritté de porosité 4 (diamètre moyen des pores: 10 à 20 µm) ayant un diamètre de 2 cm. Ce diamètre s'est révélé un bon compromis entre une surface de filtration suffisante pour limiter les conséquences du colmatage et un volume mort de raccordement (cône) entre la pastille et le tuyau, aussi faible que possible.

V - 2°) Influence de l'agitation. Recherche d'une valeur moyenne pour l'exposant n.

Nous avons repris, pour le trioxyde d'uranium, l'étude de l'influence de l'agitation avec l'agitateur A 3 tournant dans le sens 1 (configuration la plus efficace). Ces études ont été menées à 25 ± 0,05°C avec, pour solution d'attaque, de l'acide sulfurique 0,1 N. Le tableau V-1 rassemble nos résultats, illustrés par la figure V-1.

ω (t/mn)	n_{opt} (S.D.)	K_{opt} (mn^{-1})	$1/t^{0,85}_{0,25}$ (mn^{-1})
200	0,56	0,202	0,195
400	0,85	0,711	0,522
600	0,79	0,770	0,605
700	0,73	0,751	0,615
800	0,82	0,835	0,629

Tableau V - 1 : Influence de l'agitation sur la vitesse de dissolution du trioxyde d'uranium((agitateur A3 - sens 1)

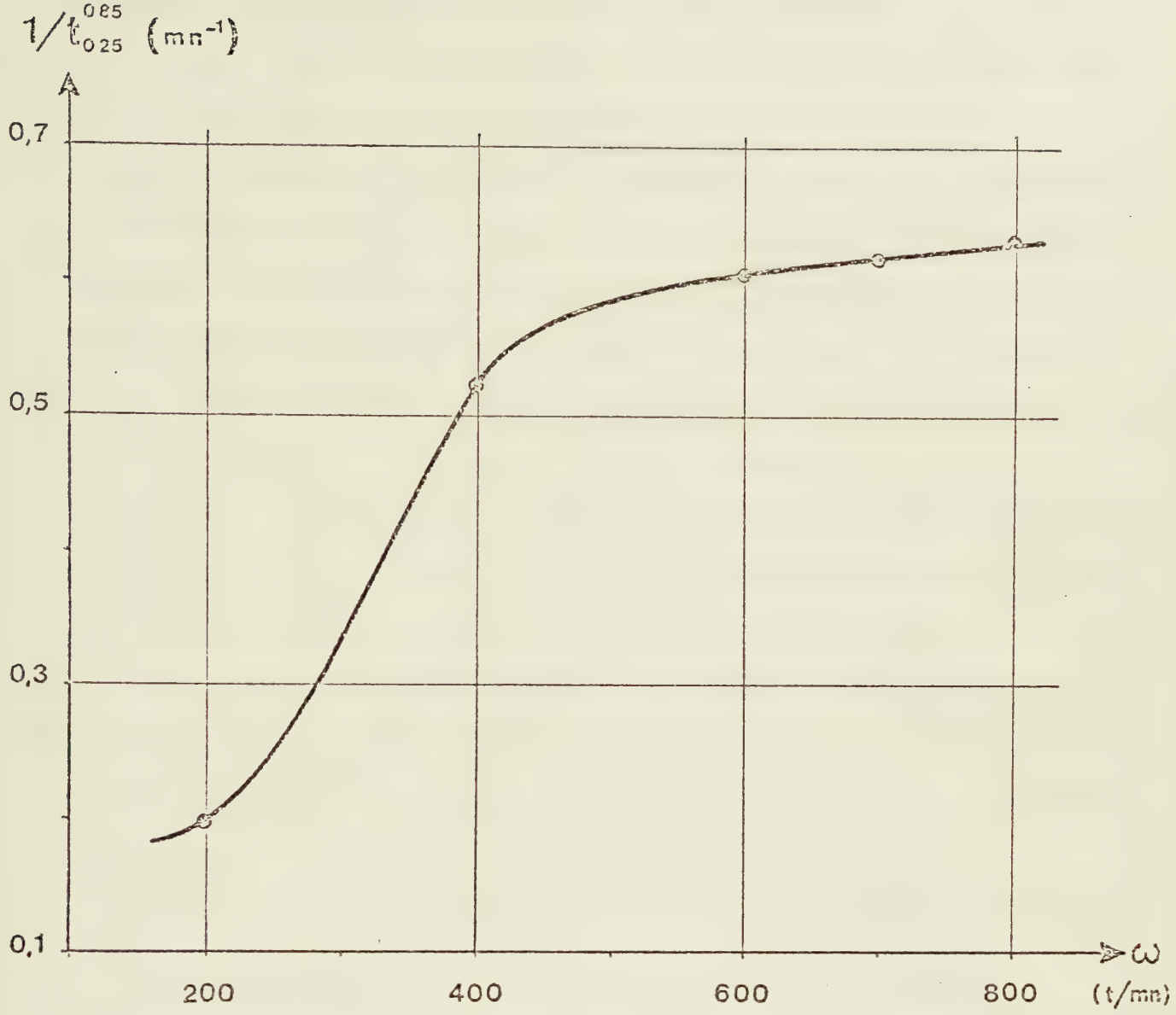


Figure V-1:

Influence de l'agitation sur la vitesse de dissolution du trioxyde d'uranium (H_2SO_4 0,1 N - gr"30" - 25°C).

L'évolution de $1/t_{0,25}^{0,85}$ en fonction de ω se révèle analogue à celle observée avec le sulfate de cuivre. Par analogie, on peut admettre que le régime efficace d'agitation commence aux environs de 600 t/mn.

En revanche, le tableau V-1 montre une évolution de n_{opt} difficile à interpréter: les valeurs de l'exposant ne convergent pas vers 2/3 lorsque ω augmente. Nous avons calculé la valeur moyenne de l'exposant optimal et l'écart-type correspondant, sur un grand nombre d'expériences pour lesquelles les résultats ont montré que l'on pouvait raisonnablement envisager une valeur commune. Les conditions expérimentales ont été les suivantes:

- une même fraction granulométrique: "30" ($\bar{d}_o$ = 0,715 mm)
- trois vitesses d'agitation (600 - 700 - 800 t/mn)
- cinq températures (25 à 65°C)
- six acidités en acide sulfurique (0,05 à 2,5 N)
- trois acidités en acide perchlorique (0,5 à 2,5 N)

On obtient:

$$n_{opt} = 0,78 \pm 0,05$$

On constate une dispersion sensiblement plus importante qu'avec le sulfate de cuivre et une valeur moyenne 0,78 qui exclut l'hypothèse de réduction homothétique à vitesse constante. La valeur élevée de l'exposant optimal traduit un ralentissement de la vitesse de dissolution plus rapide que ne le voudrait cette hypothèse.

Nous montrerons au chapitre suivant qu'un mélange de deux fractions obéissant chacune à la loi de réduction homothétique à vitesse constante (n = 2/3) mais ayant des vitesses spécifiques de dissolution différentes ou des tailles de particules différentes, a pour courbe cinétique de dissolution une courbe assimilable à une solution de l'équation(50) avec un exposant optimal supérieur à 2/3.

Nous ne pensons pas devoir imputer la valeur élevée de l'exposant, mesurée au cours des dissolutions bien agitées de trioxyde d'uranium, à une disparité dans les vitesses spécifiques de dissolutions au sein d'un échantillon. Il faudrait, ainsi que nous le montrerons, un rapport de 1,7 dans les vitesses spécifiques pour que l'exposant optimal d'un mélange de deux échantillons de même masse atteigne la valeur 0,78. Si l'on compare la dissolution d'un échantillon préparé par cuisson à 300°C et partiellement rehydraté (identique à ceux utilisés pour nos expériences), avec un échantillon recuit huit heures à 400°C, on constate après dépouillement des courbes, un exposant sensiblement identique, voisin de 0,78 et des paramètres de vitesse dont le rapport est de l'ordre de 1,2 seulement. Or, seule une différence locale de température pendant le traitement au four pourrait expliquer une disparité de la vitesse spécifique de dissolution au sein d'un échantillon.

En revanche, la désagrégation des grains nous semble devoir expliquer au moins en partie, la valeur élevée de l'exposant. Elle peut être constatée simplement, en jetant l'échantillon de trioxyde "30" ($\bar{d}_o$ = 0,715 mm) dans la solution d'attaque non agitée contenue dans un bécher en verre.

Les particules ne peuvent plus être considérées comme des solides conservant leur forme géométrique. La dissolution s'accompagne de la libération des parcelles moins fortement accrochées, conséquence de la précipitation en flocons du diuranate d'ammonium. La surface d'attaque est en conséquence supérieure à la seule surface des sphères équivalentes aux grains. La valeur K_{opt}, ou plus précisément $K_{\bar{n}_{opt}}$, notée $\tilde{K}$ (obtenue par régression linéaire après avoir imposé à n la valeur $\bar{n}_{opt}$) correspond à une vitesse initiale de dissolution <u>supérieure</u> à la vitesse spécifique de dissolution du trioxyde d'uranium.

Une deuxième raison, susceptible d'intervenir dans la valeur élevée de l'exposant optimal, est le dégagement gazeux accompagnant la phase initiale

de la dissolution. En entraînant la couche de solution saturée au contact des grains, il accélère la dissolution.

Nous n'avons donc pas accès, compte tenu de la nature des grains , à la valeur absolue de la vitesse spécifique de dissolution de trioxyde d'uranium. La relative constance de n_{opt} pour des conditions expérimentales très diverses (l'agitation restant "efficace") conduit à penser que la vitesse de désagrégation est sensiblement proportionnelle à l'influence des paramètres régissant la dissolution. On peut donc admettre que $\tilde{K}$ représente la vitesse spécifique à un coefficient près- inconnu mais constant :pour mesurer l'influence des paramètres physico-chimiques sur la vitesse de dissolution, il suffit d'étudier leur influence sur $\tilde{K}$.

V - 3°) Influence de l'acidité

V-3-a) Attaque par l'acide sulfurique

Nous avons étudié l'influence de la concentration initiale en acide sulfurique dans la solution d'attaque, sur la vitesse de dissolution du trioxyde. Pour ces manipulations, l'échantillon est constitué par 1,00 g de trioxyde de granulométrie "30" ($\bar{d}_o$ = 0,715 mm). La température est de 25 ± 0,05°C. L'agitateur A 3 tourne à 600 t/mn dans le sens 1 (liquide descendant au centre). Nous avons couvert l'intervalle 0,05 à 5 N par sept valeurs différentes de l'acidité.

Nous avons adopté la valeur:

$$\bar{n}_{opt} = 0,78 \quad (\text{d'où } \tilde{K} = K_{0,78})$$

bien que pour cette série de manipulations, la valeur moyenne de l'exposant optimal ait été 0,76, dans un souci de cohérence au sein de ce chapitre. La faible différence, inférieure à l'écart-type, est sans conséquence sur

la précision du résultat.

Dans le tableau V-2, nous avons porté $K_{0,78}$ et $1/t^{0,85}_{0,25}$ en fonction de N.

N (l^{-1})	$K_{0,78}$ (mn^{-1})	$1/t^{0,85}_{0,25}$ (mn^{-1})	$K_{0,78} \cdot t^{0,85}_{0,25}$ (S. D)
0,05	0,43	0,34	1,26
0,1	0,77	0,58	1,33
0,25	1,57	1,26	1,25
0,5	3,0	2,4	1,25
1	4,0	3,1	1,29
2,5	5,9	4,6	1,28
5	6,3	5,0	1,26
		valeur moyenne	$1,27 \pm 0,03$
		valeur théorique	1,27

Tableau V-2: Influence de l'acidité en milieu sulfurique

L'excellente constance du produit $K_{0,78} \cdot t^{0,85}_{0,25}$, dont la valeur théorique est déduite de l'équation(63) ne garantit pas la valeur absolue des paramètres cinétiques. Elle montre simplement que, compte tenu de la qualité des courbes enregistrées, le paramètre $1/t^{0,85}_{0,25}$ peut être retenu comme paramètre cinétique, de la même façon que pour le sulfate de cuivre.

La figure V-2 donne la courbe de variation de $1/t^{0,85}_{0,25}$ avec l'acidité. Elle fait apparaître une zone sensiblement rectiligne entre 0 et 0,25 N.

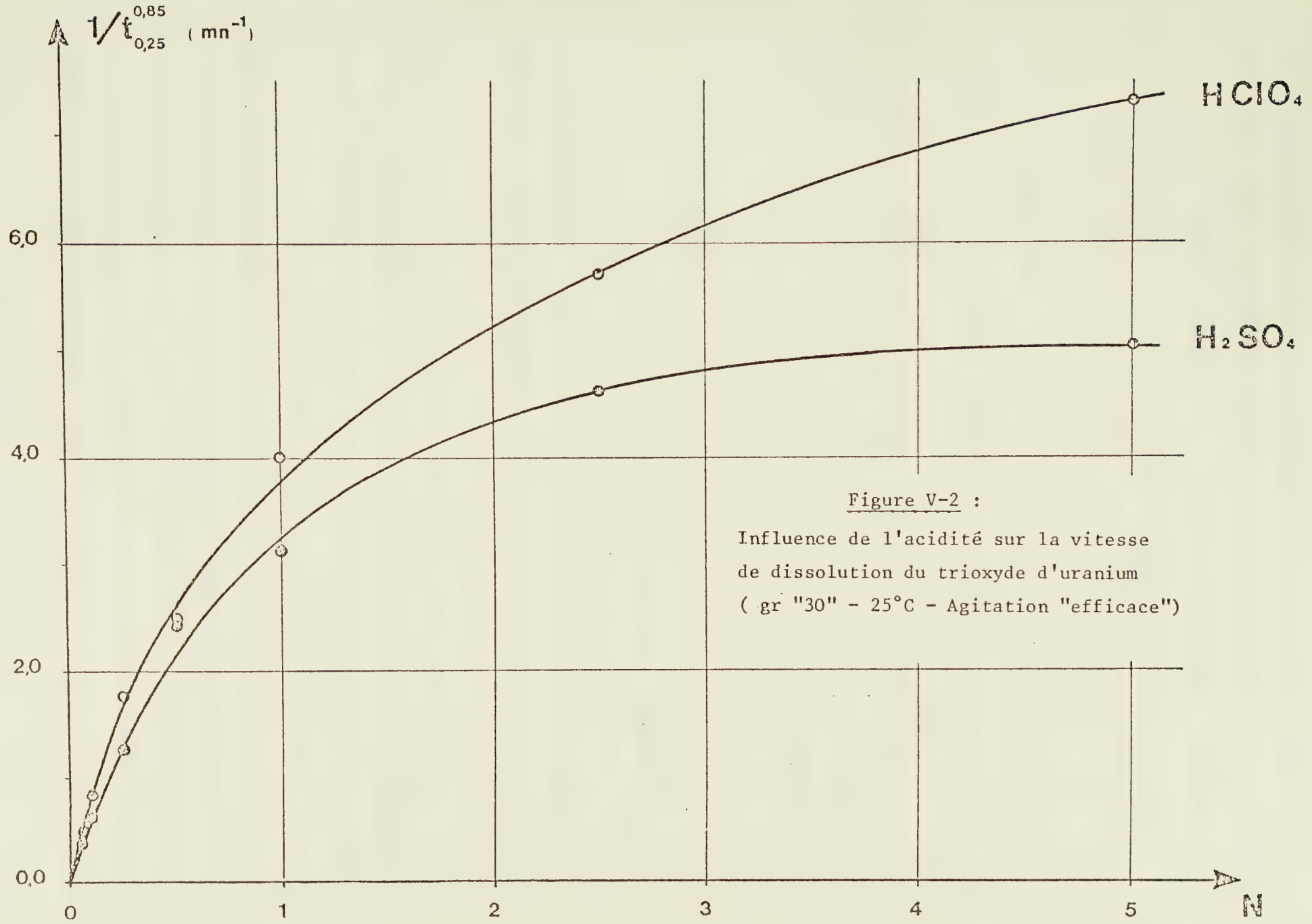


Figure V-2 :

Influence de l'acidité sur la vitesse de dissolution du trioxyde d'uranium (gr "30" - 25°C - Agitation "efficace")

Dans ce domaine d'acidité, on peut admettre l'une des conclusions suivantes:

- la vitesse de dissolution est limitée uniquement par la vitesse de diffusion des ions H^+ (régime diffusionnel).
- le régime de dissolution est mixte ou purement réactionnel, auquel cas la réaction au contact du solide est de premier ordre par rapport aux ions H^+.

L'étude de l'influence de la température apportera des précisions sur le régime de dissolution et autorisera à trancher en faveur de l'une ou l'autre de ces conclusions.

Au delà de 0,25 N, la courbe s'incurve fortement; la vitesse de dissolution devient à peu près insensible à la concentration initiale en acide à partir de 2,5 N.

V-3-b) Attaque par l'acide perchlorique

Pour tenter de distinguer l'influence des ions H^+ de celle des ions sulfate , nous avons étudié la dissolution du trioxyde d'uranium dans l'acide perchlorique sur le même intervalle de normalité.

On admet généralement que l'acide perchlorique, très fort, est totalement dissocié. La concentration en ions H^+ est égale à la normalité de la solution. De plus l'anion perchlorate est extrêmement peu complexant. En conséquence, on peut cerner ici la seule influence des ions H^+.

Les manipulations sont en revanche plus délicates qu'en milieu sulfurique, surtout pour les faibles acidités. La dissolution s'accompagne d'une forte turbidité due à de très fines particules en cours de solubilisation.Ces particules tendent à colmater le verre fritté servant de filtre et le débit de liquide à travers le colorimètre diminue,dans des proportions importantes.

Le débit dans le circuit est visualisé en permanence par les bulles d'air provenant du dégazage à la traversée du filtre. L'expérimentateur est ainsi averti de tout colmatage prohibitif qui l'oblige à reprendre l'expérience après un nettoyage minutieux de la pastille de verre fritté.

Le tableau V-3 résume nos résultats:

N	0,05	0,1	0,25	0,5	1	2,5	5
$1/t_{0,25}^{0,85}$ (mn^{-1})	0,49	0,87	1,74	2,5	4,0	5,7	7,3

Tableau V-3: Influence de l'acidité en milieu perchlorique

Cette série de manipulations a été réalisée dans les mêmes conditions de dissolution qu'en milieu sulfurique, hormis la masse de l'échantillon, portée de 1 à 2,5 g pour compenser la plus faible absorption des ions uranyle à 320 nm en milieu perchlorique. Comme avec l'acide sulfurique, les dissolutions réalisées en acide 2,5 et 5 N sont trop rapides pour être suivies sans perturbation par le dispositif d'analyse. Elles doivent être acceptées avec plus de prudence.

Nous avons porté les valeurs du tableau V-3 sur la figure V-2. L'évolution est semblable à celle constatée avec l'acide sulfurique, mais la vitesse de dissolution, à normalité égale, est partout supérieure. On retrouve la quasi linéarité entre 0 et 0,25 N - avec une pente un peu plus forte - et la baisse de l'influence de l'acidité au delà de 0,25 - moins sensible semble-t-il qu'avec l'acide sulfurique.

V-3-c) Discussion

Si l'on attribue aux ions H^+ l'échange électronique à la surface du solide, il n'est pas surprenant de constater une vitesse de dissolution moindre, à normalité égale, en milieu sulfurique. Dans ce dernier cas en effet, seule la fraction dissociée de l'acide intervient.

On admet généralement (P1) que pour des concentrations pas trop élevées, la première ionisation de l'acide sulfurique:

$$H_2SO_4 \longrightarrow HSO_4^- + H^+$$

est totale. La concentration des espèces ioniques est régie par l'équilibre de la dernière ionisation:

$$HSO_4^- \underset{}{\overset{Q_2}{\rightleftharpoons}} H^+ + SO_4^{--} \qquad Q_2 = 1 \text{ à } 2.10^{-2}$$

Le calcul de la concentration des espèces ioniques en solution à partir de la constante d'équilibre est illusoire. Outre que celle-ci est définie,non pas à partir de la concentration mais de l'activité des ions, l'expérience montre que la dissociation est plus importante que ne le laisse prévoir la constante.

Les résultats rapportés par PASCAL (P1), concernant la concentration réelle en ions HSO_4^- et SO_4^{2-}, conduisent à l'équation:

$$\left[H^+\right] = 0{,}65 \text{ N} \qquad (77)$$

avec une précision supérieure à 2 p.cent, pour une normalité acide N comprise entre 0 et 12. Une relation identique a déjà été utilisée par ROMANKIW et de BRUYN (R1) pour l'étude de la dissolution du sulfure de zinc dans l'acide sulfurique.

Nous avons porté figure V-3, la vitesse de dissolution du trioxyde d'uranium en fonction de la concentration effective en ions H^+. Cette dernière est égale à la normalité pour l'acide perchlorique et calculée, pour l'acide sulfurique, à partir de la relation (77). On constate qu'à concentration d'ion H^+ égale, la vitesse de dissolution est sensiblement identique en milieux sulfurique et perchlorique jusqu'à une normalité de 1 N. Au delà, la vitesse de dissolution continue d'augmenter en milieu perchlorique, alors qu'en milieu sulfurique, elle tend à se stabiliser.

Pour une étude voisine - dissolution de l'oxyde U_3O_8 dans l'acide sulfurique dilué - CELEDA et GOMEZ LARA (C2) ont constaté une influence semblable du milieu sulfurique. . Ils ont attribué le ralentissement de la vitesse de dissolution à l'adsorption d'ions sulfate à la surface du solide. Un phénomène analogue pourrait expliquer l'écart entre les courbes de la figure V-3 au-delà de 1 N. La vérification de cette hypothèse nécessiterait cependant une étude expérimentale plus approfondie.

V - 4°) Influence de la température

La série de manipulations destinée à étudier l'influence de la température sur la vitesse de dissolution du trioxyde d'uranium a été réalisée en milieu sulfurique 0,1 N, en régime d'agitation " efficace ". Les températures sont mesurées à plus ou moins 0,05°C près et couvrent l'intervalle 25-65°C. Pour chaque température, deux dissolutions ont été réalisées. La vitesse retenue est la valeur moyenne des deux déterminations.

La recherche de l'exposant optimal pour cette série conduit à la valeur moyenne:

$$\boxed{\bar{n}_{opt} = 0,80 \pm 0,04}$$

qui autorise sans inconvénient à adopter la valeur commune 0,78 de ce chapitre

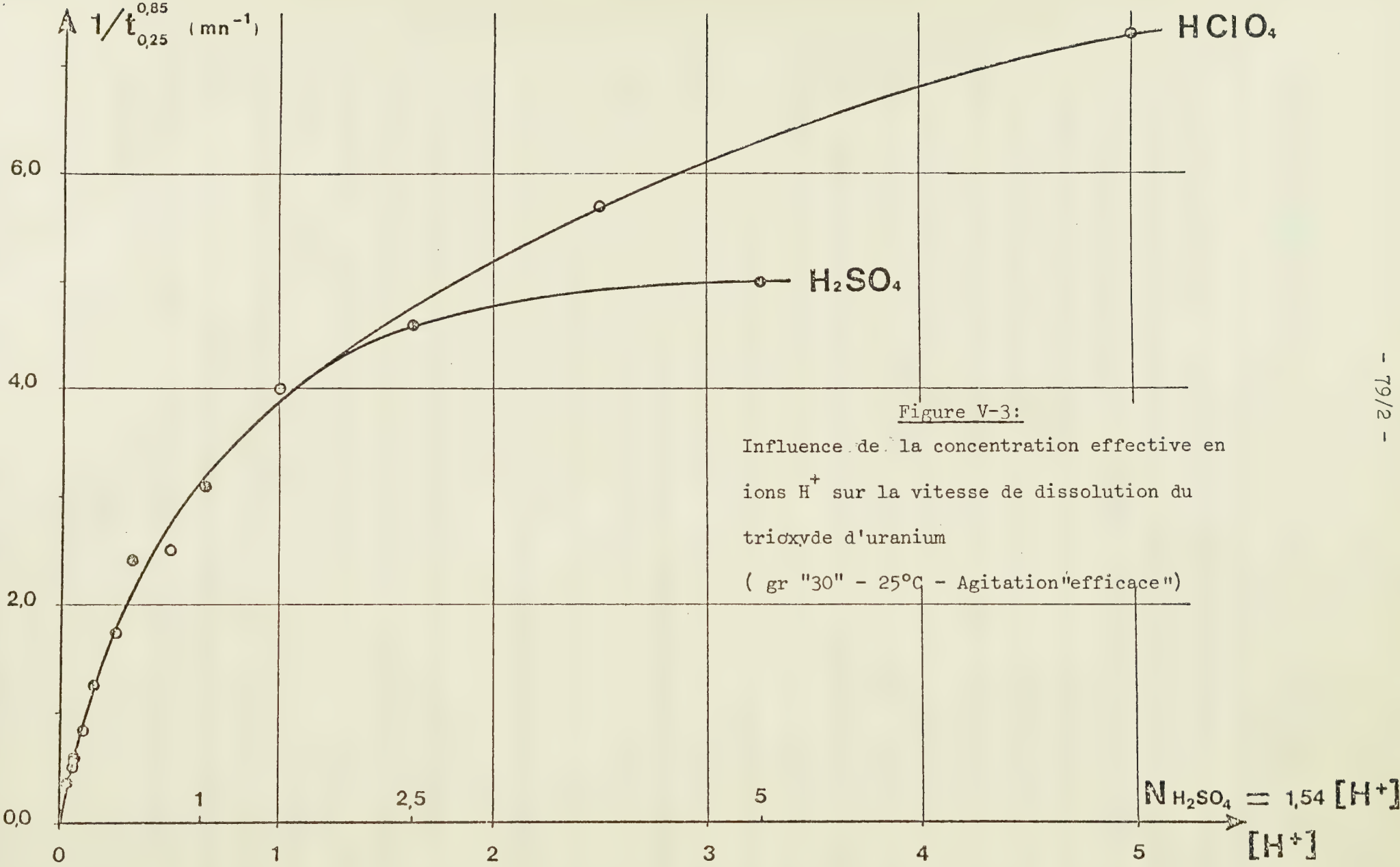


Figure V-3:

Influence de la concentration effective en ions H^+ sur la vitesse de dissolution du trioxyde d'uranium

(gr "30" - 25°C - Agitation "efficace")

pour le calcul du paramètre de vitesse K . Ici encore, on montrerait que le produit $K_{0,78} \cdot t_{0,25}^{0,85}$ reste parfaitement constant et égal à 1,27. On peut donc choisir indifféremment l'un ou l'autre des paramètres comme paramètre de vitesse. Nous avons opté pour $1/t_{0,25}^{0,85}$.

Le tableau V-4 rassemble nos résultats:

θ (°C)	$1/t_{0,25}^{0,85}(mn^{-1})$	$\frac{10^3}{\theta+273,15}(°C^{-1})$	$Log(10/t_{0,25}^{0,85})$
25,00	0,58	3,35	1,76
34,64	0,80	3,25	2,08
44,81	1,02	3,15	2,32
54,22	1,21	3,05	2,49
64,93	1,45	2,96	2,67

Tableau V-4: Influence de la température sur la vitesse de dissolution de UO_3.

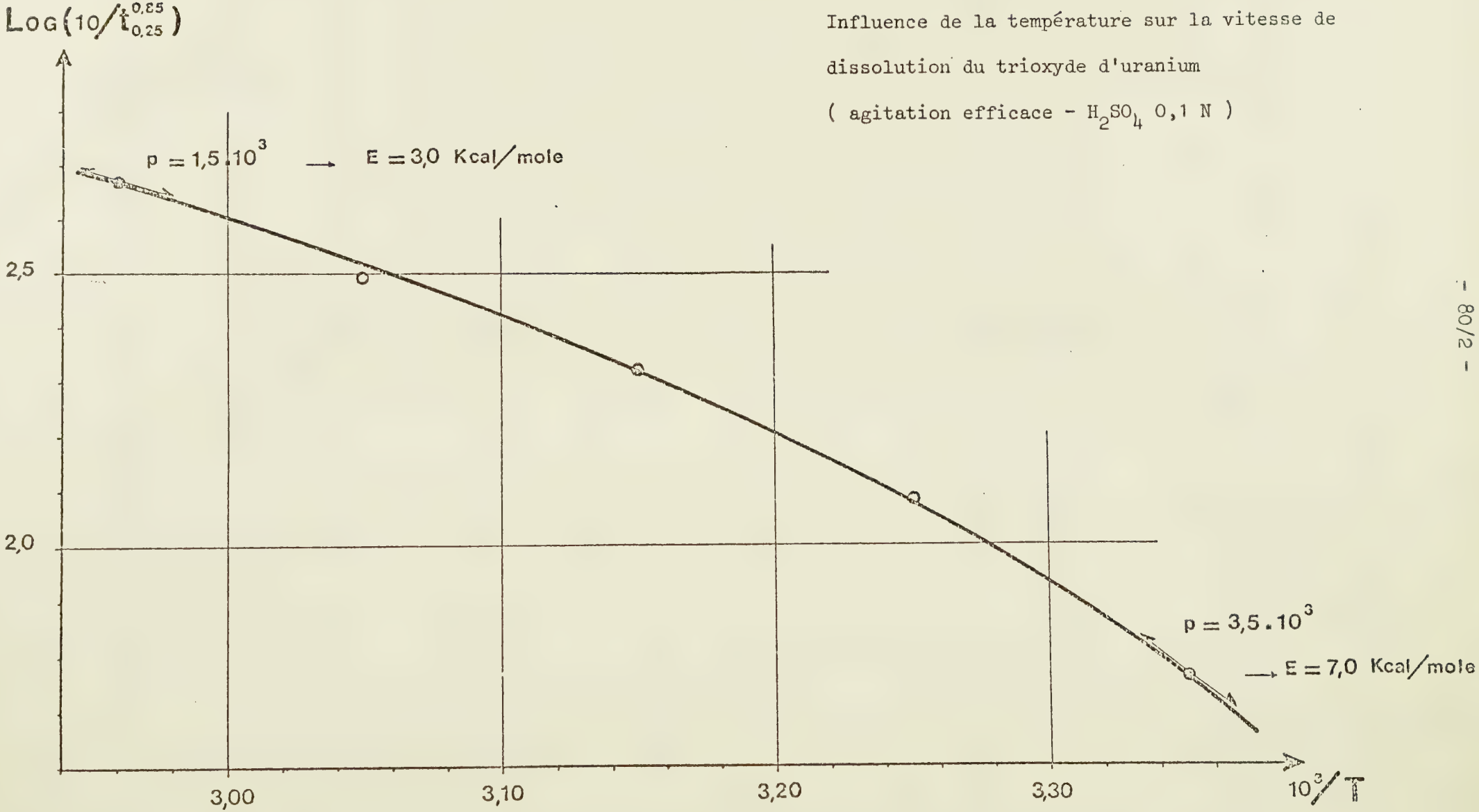
Nous avons porté sur la figure V-4 une fonction analogue à $Log\ K = f(\frac{1}{T})$, à savoir $Log\ 10/t_{0,25}^{0,85}$ en fonction de $\frac{10^3}{T}$. On constate que le graphique n'est pas une droite mais une courbe dont la pente diminue constamment lorsque la température passe de 25 à 65°C. La pente de la tangente en chaque point peut être interprétée comme un rapport E/R où R est la constante des gaz parfaits (1,98 cal/mole/°K) et E l'énergie d'activation globale du phénomène "dissolution" à la température considérée.

Notre étude montre que l'énergie d'activation de la dissolution passe de 7 kcal/mole à la température ambiante, à une valeur de l'ordre de

Figure V-4:

Influence de la température sur la vitesse de dissolution du trioxyde d'uranium

(agitation efficace - H_2SO_4 0,1 N)



3 kcal/mole au voisinage de 65°C. La valeur 7 kcal/mole est caractéristique d'une réaction où phénomènes physiques (diffusion) et phénomènes chimiques (réaction) interviennent simultanément: nous sommes en régime cinétique mixte. En conséquence, c'est la deuxième des conclusions, formulées lors de la présentation de l'influence de la concentration en acide sulfurique, qui est justifiée: entre 0 et 0,25 N la réaction chimique au contact du solide est sensiblement du premier ordre par rapport aux ions H^+ ayant diffusé.

A mesure que la température augmente, la réaction chimique voit sa vitesse augmenter à un taux plus rapide que la vitesse de diffusion des ions et peu à peu cette dernière devient seule limitante. Au voisinage de 65°C, l'énergie d'activation est tombée à environ 3 k cal/mole, valeur proche des valeurs caractéristiques des régimes purement diffusionnels.

V - 5°) Comparaison avec les résultats de la littérature

La littérature fait état de très peu de résultats concernant la dissolution du trioxyde d'uranium. Nous avons pu faire venir d'Union Soviétique les compte-rendus des travaux de KANEVSKII, SHATALOV et FEDOROV (K1 à K3) seul le premier(K1) de ces articles étant disponible (et traduit) en France. Le dispositif expérimental adopté est celui de ZDANOVSKII (Z1 et Z2),dont il a été question à propos du sulfate de cuivre, et développé par KARAZHANOV (K4). Le cristal est remplacé par un petit cylindre de poudre agglomérée sous pression ("tablette"), maintenu en suspension par le courant de liquide qui circule à vitesse connue, de bas en haut. La vitesse de dissolution est toujours mesurée à partir de la différence de poids du solide entre le début et la fin de la manipulation (qui dure de 20 à 60 secondes). Une équation analogue

à notre équation (50) avec n = 2/3 est utilisée pour accéder à la vitesse spécifique de dissolution. Celle-ci doit être considérée comme une vitesse initiale car la fraction dissoute excède rarement 30 p.cent.

KANEVSKII et al. aboutissent à une conclusion semblable à la nôtre pour l'influence de la concentration en acide sulfurique. Jusqu'à une valeur de l'ordre de 0,4 N, la vitesse de dissolution est sensiblement proportionnelle à la concentration en acide. Au delà - mais leur domaine s'arrête à 0,8 N - l'influence de l'acidité faiblit.

Dans le domaine de proportionnalité, ils proposent pour la vitesse spécifique à 25°C, rapportée à la concentration en acide, la valeur:

$$V_{spéc.} = 2{,}1 \text{ cm/mn}$$

Leur valeur peut être comparée avec nos résultats (tableau V-2 et figure V-2), en supposant les grains de forme compacte à l'origine:

$$V'_{spec.} = \frac{1}{6} \frac{K_{0,78}}{[H_2SO_4]} \rho_s \cdot \bar{d}_o$$

Puisque $K_{0,78} \cdot 1/t_{0,25}^{0,85} = 1{,}27$ et d'après la pente à l'origine de la courbe 1, figure V-2:

$$V'_{spéc.} = 7 \text{ cm/mn}$$

($\rho_s = 5$ g/cm^3 ; $\bar{d}_o = 0{,}715$ mm)

Les valeurs absolues de ces chiffres ne sont pas réellement significatives. Leur rapport, sinon quantitativement, du moins qualitativement, nous semble cependant réaliste. Deux raisons justifient une valeur plus élevée dans notre cas:

- la désagrégation du solide a pour conséquence l'augmentation de la vitesse

spécifique apparente de dissolution. Dans le cas des auteurs soviétiques, les grains de trioxyde après calcination à 300°C sont comprimés pour former des tablettes cylindriques, probablement moins friables que nos grains.

- la masse volumique anormalement élevée que nous avons utilisée dans notre calcul (5 g/cm^3), a été déterminée, avec une dispersion importante, par pycnométrie dans le benzène. Le liquide s'immisce probablement dans les pores des grains et la valeur obtenue s'approche davantage de la densité de l'oxyde que de la densité apparente des grains, nécessaire aux calculs. KANEVSKII et al ont utilisé la valeur 4,47 g/cm^3. La masse volumique apparente de nos grains est probablement inférieure à ce chiffre.

La publication K3 fait état d'une vitesse spécifique de dissolution du sulfate d'uranyle dans l'eau de 0,23 cm/mn et la compare avec les 2,1 cm/mn obtenus pour le trioxyde dans l'acide sulfurique, les autres conditions de dissolution étant identiques. La comparaison des chiffres peut surprendre et faire douter de la valeur des résultats. Cette comparaison n'est pas justifiée: la vitesse spécifique est rapportée à la concentration à saturation dans le cas du sel et à la concentration en acide dans le cas de l'oxyde.

D'après l'influence de la vitesse du courant de liquide, la dissolution à 25°C est jugée régie uniquement par la diffusion des ions H^+ (K3). A cause de la valeur relativement élevée (7 K cal/mole) que nous avons obtenue pour l'énergie d'activation au voisinage de 25°C, au cours de l'étude de l'influence de la température, nous pensons que le régime de dissolution est mixte. La vitesse de la réaction chimique intervient elle aussi dans la cinétique du processus global.

V - 6°) Conclusions

Avant d'adopter telle équation cinétique pour prendre en compte les résultats expérimentaux concernant une réaction solide-liquide, il est indispensable d'étudier de façon précise son aptitude à représenter la réalité du phénomène. La dissolution du trioxyde d'uranium en milieu acide illustre cette nécessité. Notre méthode de recherche de l'exposant optimal convient à cette étude préalable et a été mise au point pour elle.

La valeur élevée de l'exposant optimal caractérisant les dissolutions agitées efficacement de trioxyde d'uranium ($n_{opt} > 2/3$) nous a conduit à rejeter l'hypothèse communément admise pour les calculs, de la réduction homothétique des grains à vitesse constante (loi de la racine cubique). La déviation par rapport à cette loi peut être attribuée à la désagrégation des grains. En conséquence, le paramètre cinétique K_{opt} - ou toute grandeur proportionnelle comme $1/t_{0,25}^{0,85}$ - ne représente plus, en valeur absolue, la vitesse spécifique de dissolution, inaccessible ici. Ce paramètre tient compte de la désagrégation des grains qui se traduit par une augmentation de la surface d'attaque, et dont l'influence se fait sentir essentiellement en début de dissolution. La relative insensibilité de l'exposant optimal à des conditions physico-chimiques très variées (l'agitation restant efficace) nous conduit à penser que celles-ci ne favorisent pas la vitesse de désagrégation par rapport à la vitesse de dissolution. En conséquence, le paramètre cinétique K_{opt}, ou plus précisément $\tilde{K} = K(\bar{n}_{opt})$, peut être considéré comme proportionnel à la vitesse spécifique de dissolution du trioxyde d'uranium et servir à mesurer l'influence des paramètres physico-chimiques sur la vitesse de dissolution.

La vitesse de dissolution du trioxyde d'uranium est sensiblement proportionnelle à la concentration en ions H^+ dans la solution tant que celle-ci n'excède pas 0,25 N. Au delà, une augmentation de l'acidité se

traduit par une augmentation moins que proportionnelle de la vitesse de dissolution, tout particulièrement si l'acidité est assurée par l'acide sulfurique. L'augmentation concomitante de la concentration en ions sulfate vient pratiquement annuler l'effet accélérateur des ions H^+ au delà de 2,5 N.

L'étude de l'influence de la température sur la vitesse de dissolution montre que l'énergie d'activation passe de 7 à 3 kcal/mole entre 25 et 65°C. La valeur obtenue au voisinage de la température ambiante signifie que diffusion des ions H^+ et réaction chimique à l'interface contrôlent conjointement la vitesse de dissolution. La proportionnalité de cette dernière à la concentration en acide, en dessous de 0,25 N, permet en outre de conclure que la réaction chimique est du premier ordre par rapport aux ions H^+. Vers 65°C, la dissolution n'est pratiquement plus régie que par la diffusion.

Peu de résultats apparaissent dans la littérature à propos de la dissolution du trioxyde d'uranium. Nous avons pu cependant confronter nos résultats avec ceux de la littérature russe. Un accord satisfaisant s'en dégage.

VI - EXTENSION DU TRAITEMENT MATHEMATIQUE AU CAS DE CINETIQUES SIMULTANEES ET INDEPENDANTES.

Nous avons développé au cours du chapitre II une méthode de calcul - optimisation à deux paramètres - pour attacher à une courbe cinétique expérimentale donnée, un couple de nombres:

- un exposant n_{opt}, traduisant la courbure de la courbe, c'est-à-dire la rapidité avec laquelle la vitesse de dissolution diminue lorsque la fraction dissoute augmente.
- un paramètre cinétique K, ayant la signification d'une vitesse initiale de dissolution.

La connaissance de ces deux nombres permet de substituer à la courbe expérimentale, la courbe théorique d'équation différentielle (50):

$$\frac{dx}{dt} = K (1 - x)^n$$

qui lui ressemble le plus.

L'étude théorique préliminaire a montré que dans des cas idéaux (grains sphériques et grains cylindriques à base circulaire, de grande longueur), le modèle de dissolution représente rigoureusement la réalité. L'exposant n vaut alors 2/3 pour les grains sphériques et 1/2 pour les grains cylindriques.

Dans les cas réels, l'expérience montre que l'on retrouve bien ces valeurs si les grains(supposés identiques) ont une forme géométrique proche des formes idéales, à condition toutefois que l'agitation soit suffisamment intense pour que son efficacité demeure inchangée lorsque les grains diminuent de taille.

Le modèle théorique ne s'applique plus si les grains constituant l'échantillon soumis à dissolution ne peuvent être considérés comme tous identiques. C'est le cas pour un mélange de grains de taille différente ou de grains de même taille mais de propriétés chimiques différentes, conduisant à des vitesses de dissolution par unité de surface différentes.

Le programme de calcul que nous avons mis au point permet de traiter certains cas simples - mais importants - de dissolutions multiples ou plus généralement de cinétiques multiples, chaque composante répondant à l'équation différentielle (50).

VI-1°) Description de la méthode

Elle repose sur la constatation qu'une combinaison linéaire d'équations $x_i(t)$ répondant à l'équation différentielle (50) est, moyennant certaines conditions restrictives sur les n_i et K_i, assimilable avec une très bonne précision à une fonction elle-même solution de l'équation différentielle (50). Compte-tenu de l'imprécision qui augmente très vite avec le nombre de variables à optimiser, nous limiterons cette étude à des cinétiques composées de deux cinétiques élémentaires.

Nous appellerons " cinétiques simultanées et indépendantes " le déroulement au cours du temps d'un phénomène pouvant être représenté par la combinaison linéaire de deux fonctions x_1 et x_2 du temps, telles qu'à un instant donné, la valeur de l'une ne dépende pas de la valeur de l'autre. Nous supposerons que x_1 et x_2 sont solutions de l'équation différentielle (50). Nous supposerons également, dans le seul but de simplifier l'exposé, que l'exposant n est le même pour x_1 et x_2. C'est un cas particulier important, mais l'étude présentée ici peut être étendue sans peine - avec les mêmes restrictions - au cas de deux cinétiques régies par l'équation (50),

mais avec des exposants n différents.

Nous poserons pour la suite:

$$x = A_1 x_1 + A_2 x_2 \qquad (78)$$

en supposant les coefficients A_1 et A_2 préalablement normés, c'est-à-dire:

$$A_1 + A_2 = 1 \qquad (79)$$

A_1 et A_2 représentent la part respective de chaque cinétique élémentaire dans le phénomène global. Ce sont des nombres positifs.

Avant de développer plus avant cette étude, il convient de souligner le champ auquel elle est susceptible de s'appliquer. Tout ce qui a été dit à propos de l'équation différentielle (50) est transposable immédiatement à l'équation fondamentale de la cinétique chimique:

$$\frac{dx}{dt} = - k\, x^n \qquad (80)$$

celle-ci se déduisant de la précédente par la transformation $x \rightarrow 1 - x$. Les résultats et méthodes décrits ici sont utilisables directement pour l'étude de cinétiques en milieu homogène.

De prime abord, la fonction x définie par l'équation (78) dépend de six paramètres n_1, n_2, K_1, K_2, A_1 et A_2. Nous avons déjà dit que nous limiterons cette étude au cas $n_1 = n_2 = n$. Nous supposerons en outre n connu. Il reste encore quatre paramètres indéterminés. Pour une question de précision des conclusions, il ne peut être envisagé de traiter le cas général. Nous subdiviserons l'étude en deux cas distincts, qui ne laissent que deux grandeurs indéterminées:

1er cas :

On sait que le phénomène étudié se compose de deux phénomènes élémentaires indépendants, de même exposant n, la part respective A_1 et A_2 de chacun

d'eux étant connue. On désire calculer le coefficient de vitesse K_1 et K_2 des cinétiques composantes, connaissant la courbe cinétique expérimentale globale. Exemple: dissolution d'un échantillon constitué de deux fractions granulométriques différentes. La masse initiale respective de chaque fraction étant connue, déterminer la taille de particule de chacune d'elle.

2ème cas:

Les coefficients cinétiques K_1 et K_2 des cinétiques élémentaires étant connus, on désire connaître la part respective A_1 et A_2 de ces cinétiques, dans le phénomène global. Exemple: même dissolution que précédemment. La taille de particule étant connue, déterminer la masse initiale respective des fractions.

Rappelons les équations de base:

$$\frac{dx_1}{dt} = K_1 (1 - x_1)^n \qquad (81a)$$

$$\frac{dx_2}{dt} = K_2 (1 - x_2)^n \qquad (81b)$$

$$x = A_1 x_1 + A_2 x_2 \qquad (78)$$

$$1 = A_1 + A_2 \qquad (79)$$

On peut prévoir les conséquences du mélange de deux fractions ayant le même exposant cinétique sur l'exposant apparent du phénomène global. Ainsi que nous l'avons souligné au chapitre II, l'exposant n traduit la rapidité avec laquelle la dissolution se ralentit lorsque la fraction dissoute x augmente, pour une vitesse initiale donnée. Si l'on mélange deux échantillons ayant des vitesses de dissolutions différentes ($K_1 \neq K_2$), le plus rapide imposera la vitesse initiale, le plus lent et donc le dernier à se dissoudre, imposera la vitesse vers la fin de la réaction. Globalement, le ralentissement de la vitesse sera supérieur à celui observé avec un échantillon homogène.

En conséquence, l'exposant n_{opt} obtenu en traitant la courbe cinétique d'un mélange sera supérieur à l'exposant des cinétiques composantes. Nous allons étudier l'influence du rapport K_2/K_1 sur l'exposant optimal pour un couple (A_1,A_2) donné et tracer le graphique correspondant. Nous étudierons ensuite l'influence de A_1 sur n_{opt} pour des valeurs K_1 et K_2 connues.

VI-2°) Recherche des coefficients de vitesse respectifs de deux cinétiques simultanées

On peut montrer simplement que seul le rapport K_2/K_1 intervient dans la valeur de l'exposant optimal de la courbe globale et non dans la valeur absolue de chacun de ces paramètres. En effet, en écrivant le système 4:

$$\left| \frac{dx_1}{(1 - x_1)^n} = d (K_1 t) \right. \qquad (82a)$$

$$\left| \frac{dx_2}{(1 - x_2)^n} = d (K_2 t) \right. \qquad (82b)$$

il est clair que multiplier K_1 et K_2 par un même nombre α revient à faire la même homothétie sur le temps, c'est-à-dire simplement à changer l'unité de temps pour la courbe globale. Ce changement d'unité n'affecte en rien la valeur de l'exposant optimal, grandeur sans dimension. En revanche, la valeur de K_{opt} est multipliée par α si on multiplie K_1 et K_2 par α, sans changer les valeurs de n et du couple (A_1, A_2). Pour nous affranchir du facteur α, nous avons rapporté K_{opt} à $\bar{K}$, $\bar{K}$ représentant la moyenne arithmétique de K_1 et K_2 ($\bar{K} = \frac{K_1 + K_2}{2}$).

Nous avons généré une série de courbes théoriques x(t) à partir de $A_1x_1 + A_2x_2$ pour différentes valeurs de l'exposant n des courbes composantes x_1 et x_2 et pour différents couples (A_1 , A_2). Chaque courbe x(t) est traitée suivant la méthode d'optimisation à deux paramètres, décrite au chapitre II.

VI-2-a) Même pondération des fractions composantes ($A_1 = A_2 = 1/2$)

Le tableau de la page suivante résume l'ensemble de nos résultats ($K_1 = 1$; unité de temps arbitraire).

Ce tableau donne l'exposant optimal n_{opt} ainsi que K_{opt} et $K_{opt}/\overline{K}$ de la courbe globale pour différentes valeurs de l'exposant n des cinétiques composantes et du rapport K_2/K_1 de leur coefficient de vitesse ($K_1 = 1$).

Dans tous les cas rapportés ici, l'erreur absolue maximale entre les points simulés et la courbe optimale n'excède pas 2 p.cent.

Les figures VI-1 représentent trois exemples de traitement des courbes cinétiques simulées.

La figure VI-1-a illustre un cas ($n = 2/3$; $K_2/K_1 = 2$) où la méthode est parfaitement satisfaisante: avec une très bonne approximation, deux courbes correspondant à $n = 2/3$ et additionnées à part égale ($A_1 = A_2 = 1/2$) donnent une courbe répondant à l'équation différentielle (50) avec un exposant optimal de 0,86.

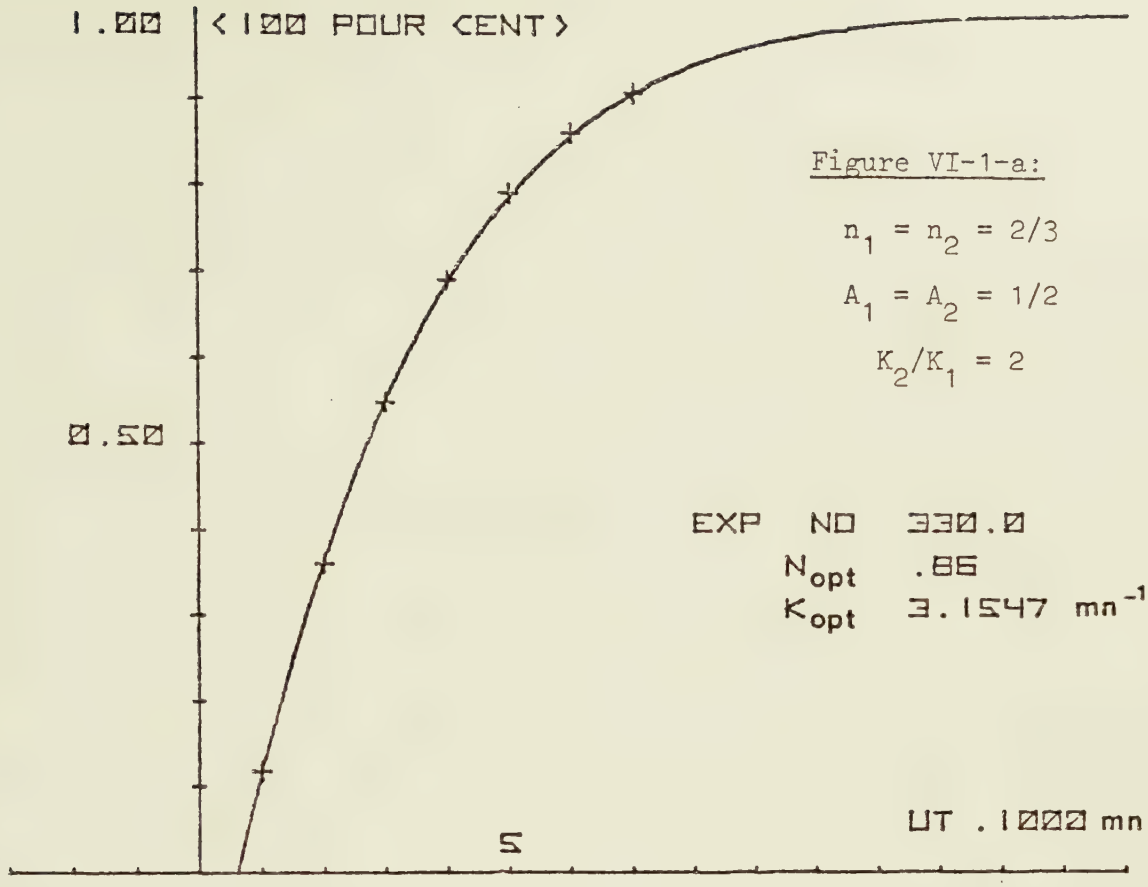
La figure VI-1-b correspond à $n = 1/2$ et $K_2/K_1 = 5$. Le calcul sur machine conduit à une valeur de n_{opt}, mais qui n'a pas grande signification. Le rapport K_2/K_1 étant élevé pour cette valeur de n, les deux courbes composantes se distinguent nettement sous la courbe globale.

La figure VI-1-c correspond à $n = 2$ et $K_2/K_1 = 5$. Malgré la valeur déjà élevée de ce rapport, la figure révèle une excellente approximation.

$\frac{K_2}{K_1}$	$\overline{K}$ \ n	1/2	2/3	1	3/2	2
1	1,00	0,50 1,000 1,000	0,67 1,000 1,000	1,00 1,000 1,000	1,50 1,000 1,000	1,000 2,00 1,000
1,2	1,10	0,51 1,000 1,100	0,68 1,005 1,105	1,01 1,002 1,102	1,50 0,991 1,090	2,00 0,993 1,092
1,6	1,30	0,60 1,033 1,343	0,75 1,021 1,327	1,06 1,006 1,308	1,53 0,984 1,279	2,01 0,965 1,255
2	1,50	0,76 1,097 1,646	0,86 1,051 1,577	1,12 1,000 1,500	1,56 0,958 1,437	2,02 0,926 1,389
2,5	1,75	1,00 1,219 2,133	1,03 1,118 1,956	1,21 1,001 1,752	1,60 0,926 1,621	2,04 0,883 1,545
3	2,00		1,18 1,154 2,307	1,30 1,004 2,007	1,63 0,884 1,767	2,06 0,843 1,686
4	2,50		1,39 1,174 2,935	1,45 0,988 2,470	1,69 0,814 2,036	2,09 0,760 1,900
5	3,00		1,50 1,110 3,329	1,55 0,938 2,814	1,73 0,742 2,227	2,11 0,687 2,062
10	5,50					2,21 0,489 2,687

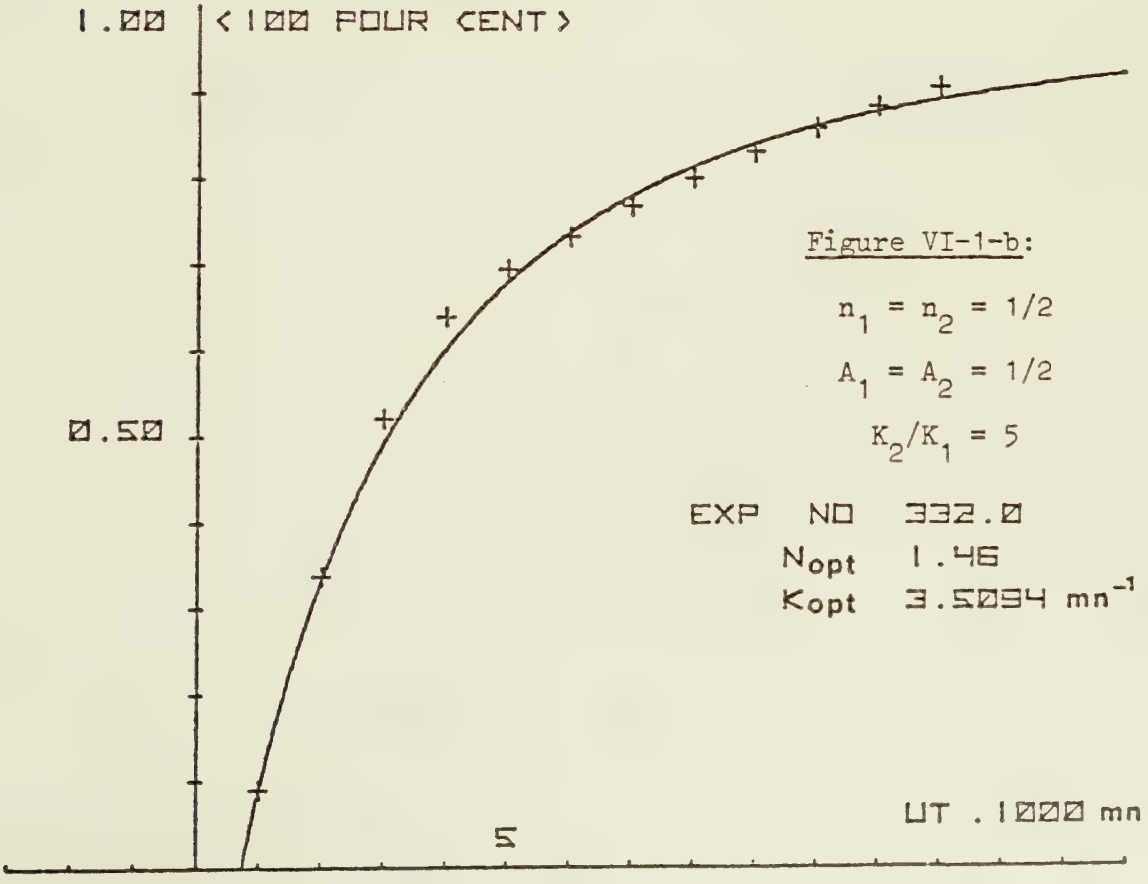
Tableau VI-1:

n_{opt}	$K_{opt}/\overline{K}$ K_{opt}



Figures VI-1:

Exemples de traitement de courbes cinétiques simulées



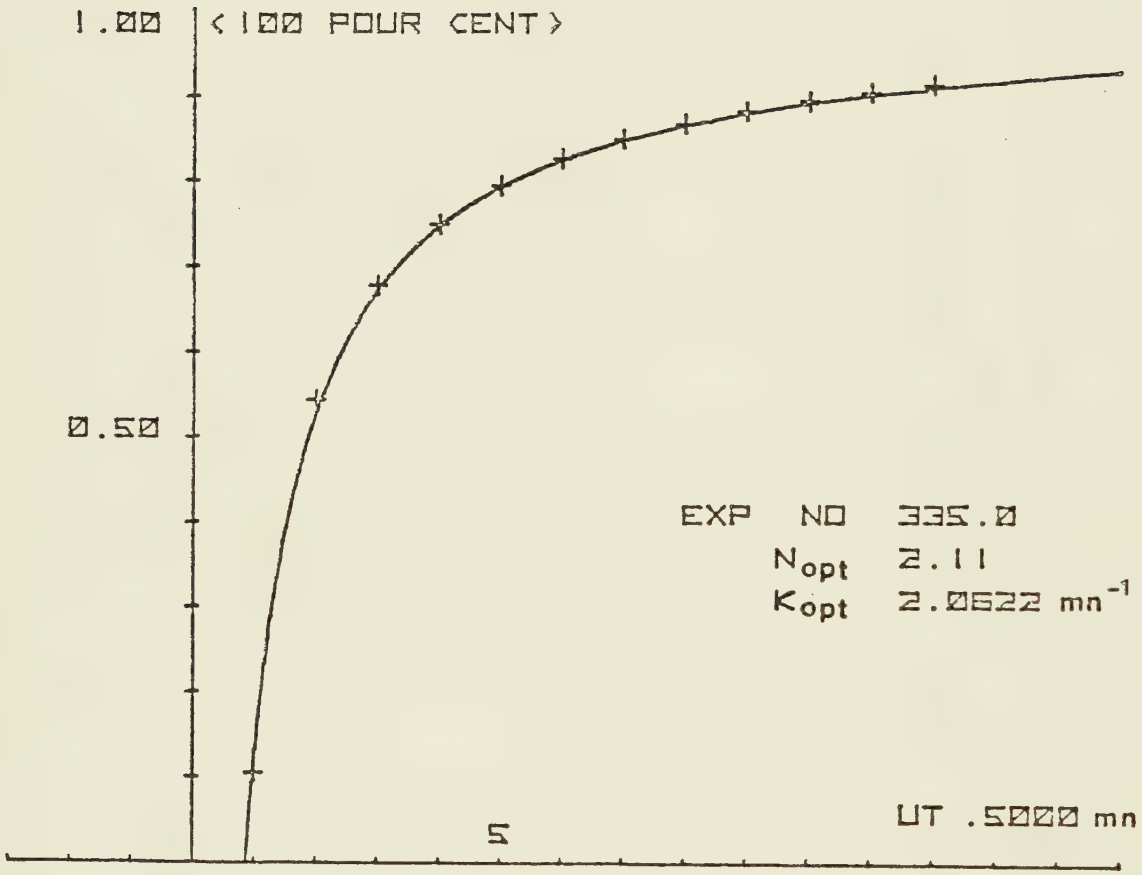


Figure VI-1-c:

$n_1 = n_2 = 2$

$A_1 = A_2 = 1/2$

$K_2/K_1 = 5$

La figure VI-2 constitue notre graphique reliant n_{opt} et K_2/K_1. Nous y avons porté K_2/K_1 en fonction de la valeur optimale de l'exposant de la courbe composée pour les valeurs 0,5 - 2/3 - 1 - 1,5 - 2 de l'exposant des courbes composantes.

Si des valeurs élevées de l'exposant des cinétiques composantes autorisent des rapports élevés du rapport K_2/K_1 sans que la courbe composée ne s'écarte trop du graphe d'une solution de l'équation (50), en revanche, l'exposant optimal de la courbe composée est peu affecté par le rapport K_2/K_1. En conséquence, il sera impossible de déduire K_2/K_1 avec une précision acceptable connaissant le n_{opt} d'une courbe expérimentale (déterminé, lui, avec une précision de l'ordre de 5 p.cent).

Dès lors, on peut résumer les restrictions évoquées au début du chapitre concernant les hypothèses ce calcul et le domaine d'application de la méthode.

- Assimilation de la courbe composée à une solution de l'équation (50)

  Pour les faibles valeurs de l'exposant n des cinétiques composantes, l'assimilation n'est acceptable que pour des valeurs faibles du rapport K_2/K_1: $< 2,5$ lorsque $n = 0,5$

  < 5 lorsque $n = 2/3$

- Incidence de K_2/K_1 sur l'exposant optimal de la courbe composée

  Cette incidence décroît lorsque n augmente: pour n supérieur ou égal à 2, il devient impossible de remonter de n_{opt} à K_2/K_1.

La méthode que nous proposons pour le dépouillement des cinétiques doubles est susceptible d'être appliquée avec le maximum d'efficacité lorsque les cinétiques composantes ont un exposant 2/3 ou 1. C'est le cas des dissolutions de solides et c'est le cas des cinétiques du premier ordre en milieu homogène.

Dans le cas de l'étude d'une dissolution que l'on sait être"double",

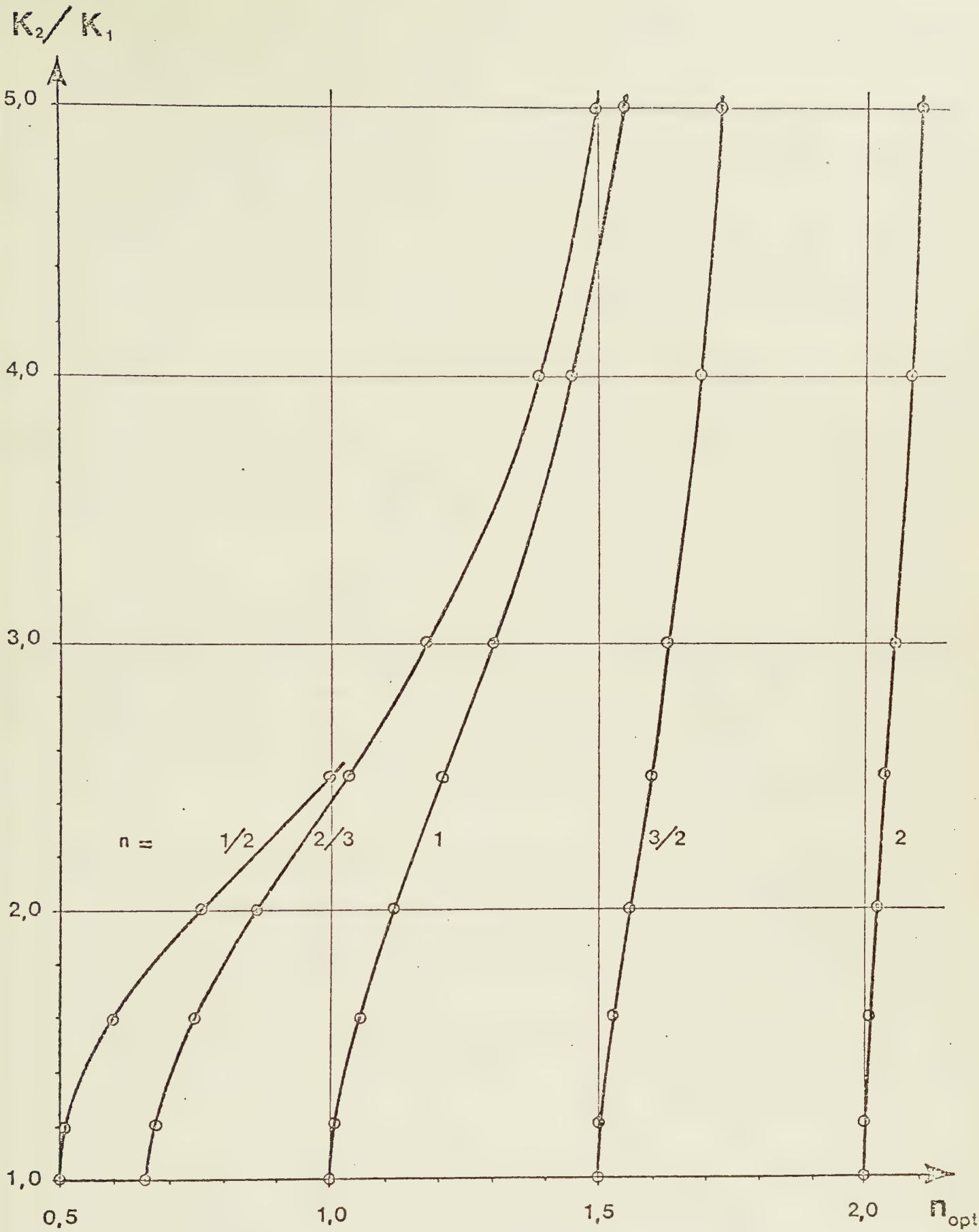


Figure VI-2:

Relation entre K_2/K_1 et n_{opt} pour différentes valeurs de l'exposant n des cinétiques composantes ($A_1 = A_2 = 1/2$).

c'est-à-dire faisant intervenir deux fractions idéales respectant chacune l'équation (50) avec n = 2/3, la connaissance de l'exposant optimal de la courbe expérimentale nous permet de déduire le rapport K_2/K_1 des coefficients de vitesse des cinétiques composantes. Compte tenu de la forme de la courbe $K_2/K_1 = F(n_{opt})$, une incertitude de 5 p.cent sur n_{opt} entraîne une incertitude de l'ordre de 15 p.cent sur K_2/K_1, lorsque ce rapport est voisin de 1 et une incertitude de l'ordre de 7 p.cent lorsque K_2/K_1 est voisin de 3.

Un autre graphique est nécessaire pour atteindre les valeurs respectives de K_1 et K_2. On peut l'obtenir en traçant l'évolution de n_{opt} avec le rapport $K_{opt}/\bar{K}$ (rapport du coefficient K optimal de la courbe cinétique composée, à la moyenne arithmétique $\bar{K}$ des coefficients de vitesse des cinétiques composantes.).

Nous avons tracé ces courbes (figure VI-3) avec toujours $A_1 = A_2 = 1/2$ et différentes valeurs de l'exposant n des courbes composantes (0,5 - 2/3 - 1 - 1,5). Une imprécision comprise entre 0 et 5 p.cent environ sur n_{opt} conduit à une imprécision comprise entre 0 et 8 p.cent environ sur le rapport K_{opt}/K, suivant les cas, pour n compris entre 0,5 et 1.

Le calcul de K_1 et K_2 est simple après détermination de n_{opt} et K_{opt} pour la courbe expérimentale. Désignons par R_1 et R_2 respectivement les rapports K_2/K_1 et $K_{opt}/\bar{K}$, déduits des graphiques précédemment construits. Il vient:

$$\frac{K_2}{R_1} = K_1 = \frac{K_2 + K_1}{R_1 + 1} = \frac{2\bar{K}}{R_1 + 1} \qquad (83)$$

$$\bar{K} = \frac{K_{opt}}{R_2} \qquad (84)$$

D'où:

$$\boxed{K_1 = \frac{2}{R_2(R_1 + 1)} K_{opt}} \qquad (85)$$

$$\boxed{K_2 = \frac{2 R_1}{R_2(R_1 + 1)} K_{opt}} \qquad (86)$$

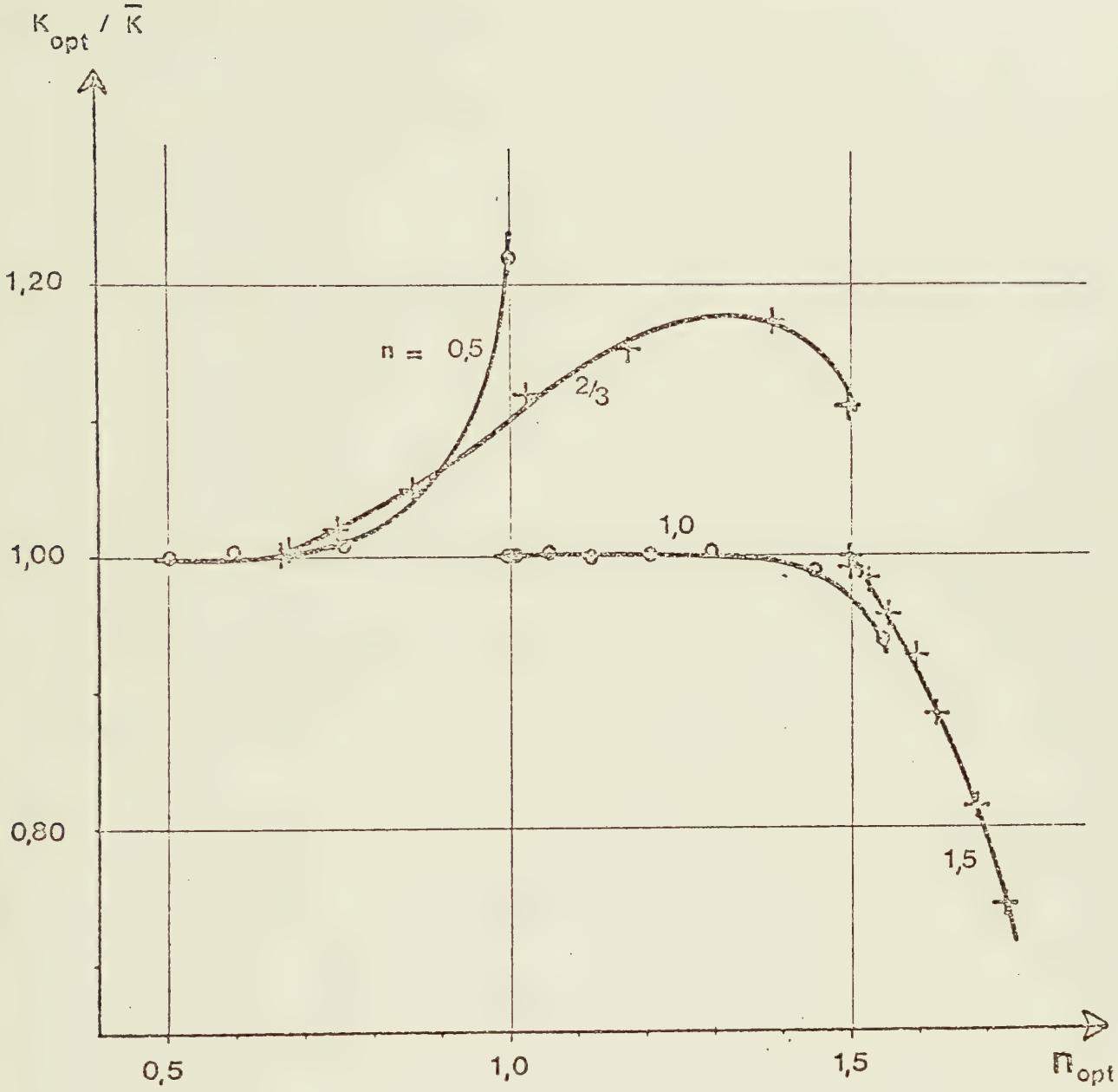


Figure VI-3:

Relation entre $K_{opt}/\bar{K}$ et n_{opt} pour différentes valeurs de l'exposant n des cinétiques composantes ($A_1 = A_2 = 1/2$).

Application

Dissolution de 10 g d'un mélange de deux échantillons granulométriques de sulfate de cuivre. Agitateur A 3 tournant à 600 t/mn dans le sens 1 (voir chapitre IV).

α) "29" + "31"

Nous avons mélangé 5 g de la granulométrie "29" ($\bar{d}_o$ = 0,565 mm) et 5 g de la granulométrie "31" ($\bar{d}_o$ = 0,900 mm). Le traitement de la courbe cinétique après dissolution conduit à:

$$\begin{cases} n_{opt} = 0,71 \\ K_{opt} = 3,25 \text{ mn}^{-1} \end{cases}$$

Le tableau VI-2 rassemble les valeurs de K_1 et K_2 qui en découlent, après utilisation des figures VI-2 et VI-3 (3ème colonne) ainsi que les valeurs de ces coefficients lorsque les fractions granulométriques sont dissoutes séparément (extraites du tableau IV-6); l'indice 2/3 indique que le coefficient K a été calculé à partir des courbes expérimentales en supposant l'exposant n rigoureusement égal à 2/3 (2ème colonne du tableau).

	fractions dissoutes séparément (tableau IV-6)	fractions dissoutes simultanément	Ecarts (p. cent)
K("29")	4,25 mn^{-1} [= $K_{2/3}$("29")]	3,80 mn^{-1} (= K_2)	- 10,6
K("31")	2,74 mn^{-1} [= $K_{2/3}$("31")]	2,64 mn^{-1} (= K_1)	- 3,6

Tableau VI-2

β) "29" + "32"

Les fractions composantes "29" et "32" ont un diamètre de particule moyen $\bar{d}_o$, respectivement de 0,565 mm et 1,125 mm. On obtient après dissolution du mélange:

$$\left| \begin{array}{l} n_{opt} = 0,84 \\ K_{opt} = 3,22\ mn^{-1} \end{array} \right.$$

Soit:

$$\left| \begin{array}{l} K_1 = 2,11\ mn^{-1} \\ K_2 = 4,05\ mn^{-1} \end{array} \right.$$

D'où le tableau VI-3:

	fractions dissoutes séparément (tableau IV-6)	fractions dissoutes simultanément	Ecarts (p. cent)
K("29")	$4,25\ mn^{-1}$ $[= K_{2/3}("29")]$	$4,05\ mn^{-1}$ $(= K_2)$	- 4,7
K("32")	$2,18\ mn^{-1}$ $[= K_{2/3}("32")]$	$2,11\ mn^{-1}$ $(= K_1)$	- 3,2

Tableau VI-3

Ces deux exemples montrent que la détermination des coefficients de vitesse de deux dissolutions simultanées peut être menée à bien avec une précision très satisfaisante.

VI-2-b) Autres pondérations des fractions composantes

Tout ce qui vient d'être dit dans le cas d'une pondération égale des deux fractions ($A_1 = A_2 = 1/2$) reste valable si les cinétiques élémentaires n'interviennent plus dans la même proportion dans la cinétique composée. Il est nécessaire cependant que les deux fractions soient présentes en quantité suffisante pour que l'une ne masque pas complètement l'autre.

Dans la pratique, pour déduire d'une courbe expérimentale les paramètres de vitesse K_1 et K_2 des cinétiques composantes, le chercheur devra tracer au préalable le double graphique correspondant à la pondération dont relève son étude ($n_{opt} \longrightarrow K_2/K_1$ et $n_{opt} \longrightarrow K_{opt}/\bar{K}$).

Nous avons étudié à titre d'exemple, l'influence de la pondération sur les courbes $K_2/K_1 = F(n_{opt})$ dans le cas où les deux cinétiques composantes sont des dissolutions idéales ($n = 2/3$). Ces courbes sont tracées sur la figure VI-4 pour différentes valeurs du couple (A_1, A_2) à partir du tableau VI-4 qui rassemble les valeurs de n_{opt}.

K_2/K_1 \ A_1	1/4	1/3	5/12	1/2	7/12	2/3	3/4
1	2/3	2/3	2/3	2/3	2/3	2/3	2/3
1,2	0,67	0,68	0,68	0;68	0,68	0,68	0,68
1,6	0,72	0,73	0,74	0,75	0,75	0,74	0,73
2	0,79	0,81	0,84	0,86	0,86	0,84	0,81
2,5	0,89	0,96	1,02	1,03	1,02	0,97	0,90

Tableau VI-4: valeurs de n_{opt}

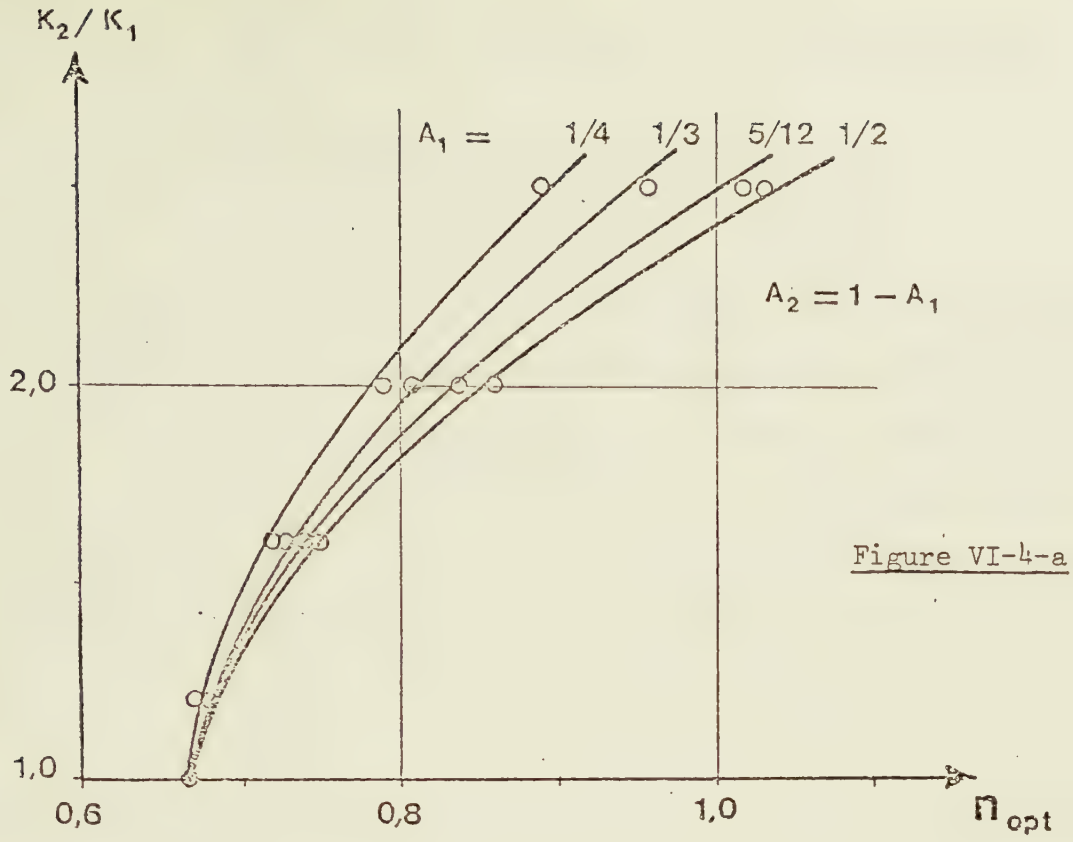


Figure VI-4-a

Figures VI-4:

Relation entre K_2/K_1 et n_{opt} pour différentes pondérations (A_1, A_2) des cinétiques composantes (de même exposant n = 2/3).

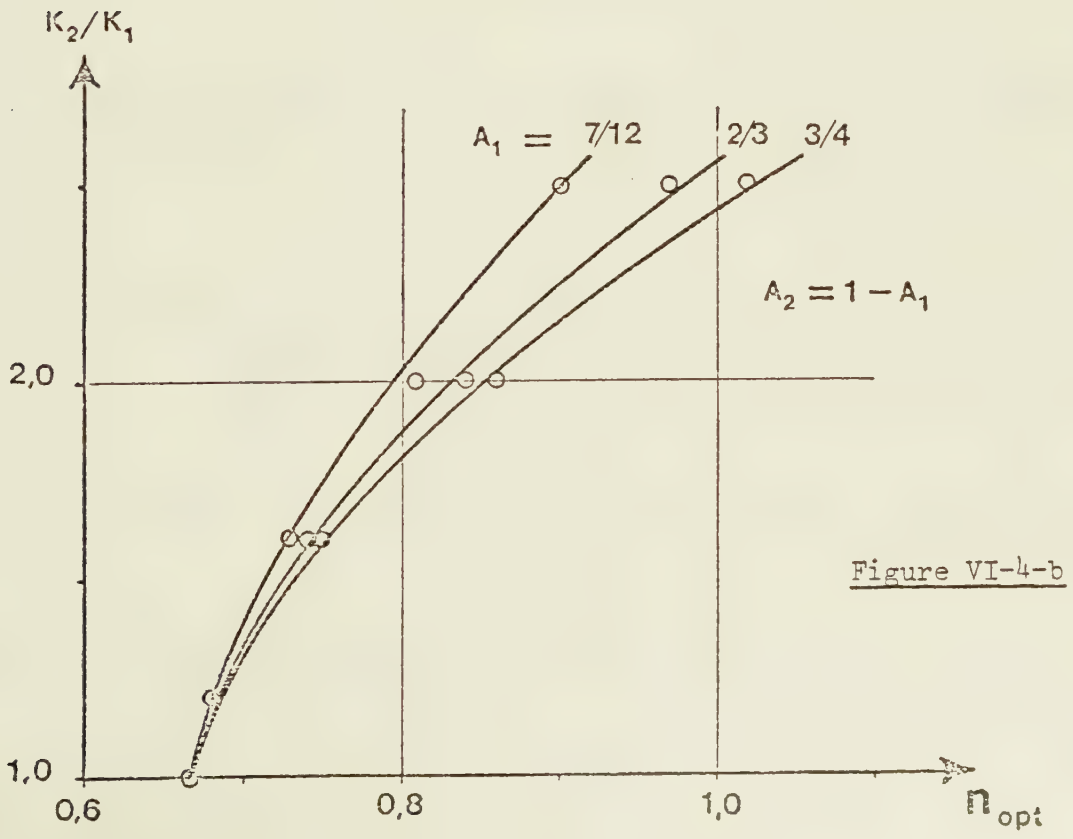


Figure VI-4-b

VI-3°) Recherche de la pondération des cinétiques composantes

La connaissance de l'exposant optimal d'une courbe expérimentale permet, dans certains cas, à l'inverse des cas traités précédemment, de déterminer les proportions A_1 et A_2 avec lesquelles les cinétiques composantes interviennent dans la cinétique globale, si on connaît leur coefficient de vitesse et leur exposant respectifs. Chacun tracera, sans difficulté, les graphiques correspondant au cas qui l'intéresse et jugera si la méthode peut être appliquée avec suffisamment de précision. Nous allons l'illustrer, quant à nous, par un cas particulier - nullement limitatif - où $n_1 = n_2 = n = 2/3$.

La figure VI-5 représente le traitement de la cinétique double simulée:

$$x = A_1 x_1 + A_2 x_2$$

où:

$$\left| \begin{array}{ll} A_1 = 1/4 & A_2 = 3/4 \\ K_1 = 1\ mn^{-1} & K_2 = 2{,}5\ mn^{-1} \\ \multicolumn{2}{c}{n = 2/3} \end{array} \right.$$

Elle montre l'excellente qualité de l'approximation des points de la courbe simulée par la courbe optimale, tracée par le calculateur, solution de l'équation (50) pour n = 0,89.

Nous avons déjà rassemblé dans le tableau VI-4 les valeurs de n_{opt} pour différentes valeurs de K_2/K_1 et différentes valeurs de A_1.

Nous avons tracé, figure VI-6, les courbes liant A_1 ($A_2 = 1 - A_1$) à l'exposant optimal, pour K_2/K_1 égal à 2 et 2,5.

On constate que les courbes comportent deux branches. L'une correspond

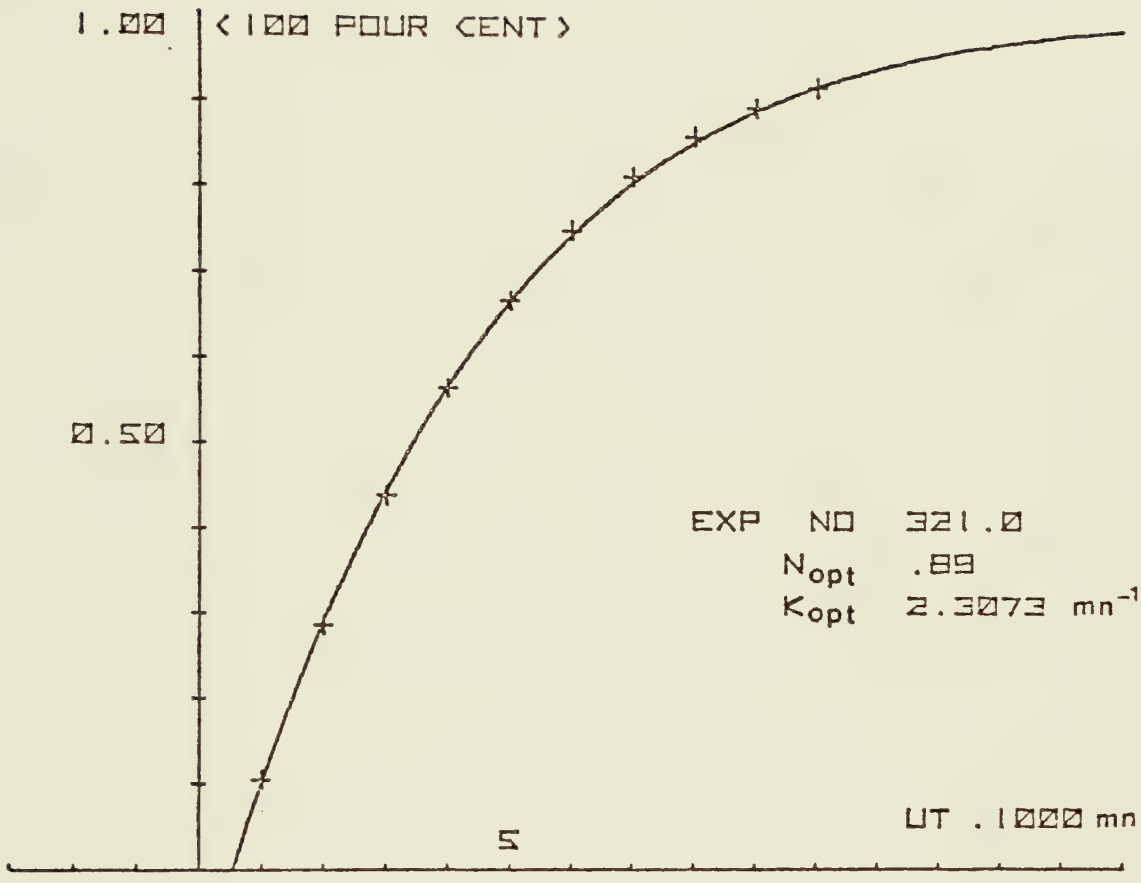


Figure VI-5:

Analyse de la courbe d'une cinétique composée simulée (A_1 = 1/4 - A_2 = 3/4 - K_1 = 1 mn^{-1} - K_2 = 2,5 mn^{-1} - $n_1 = n_2$ = 2/3).

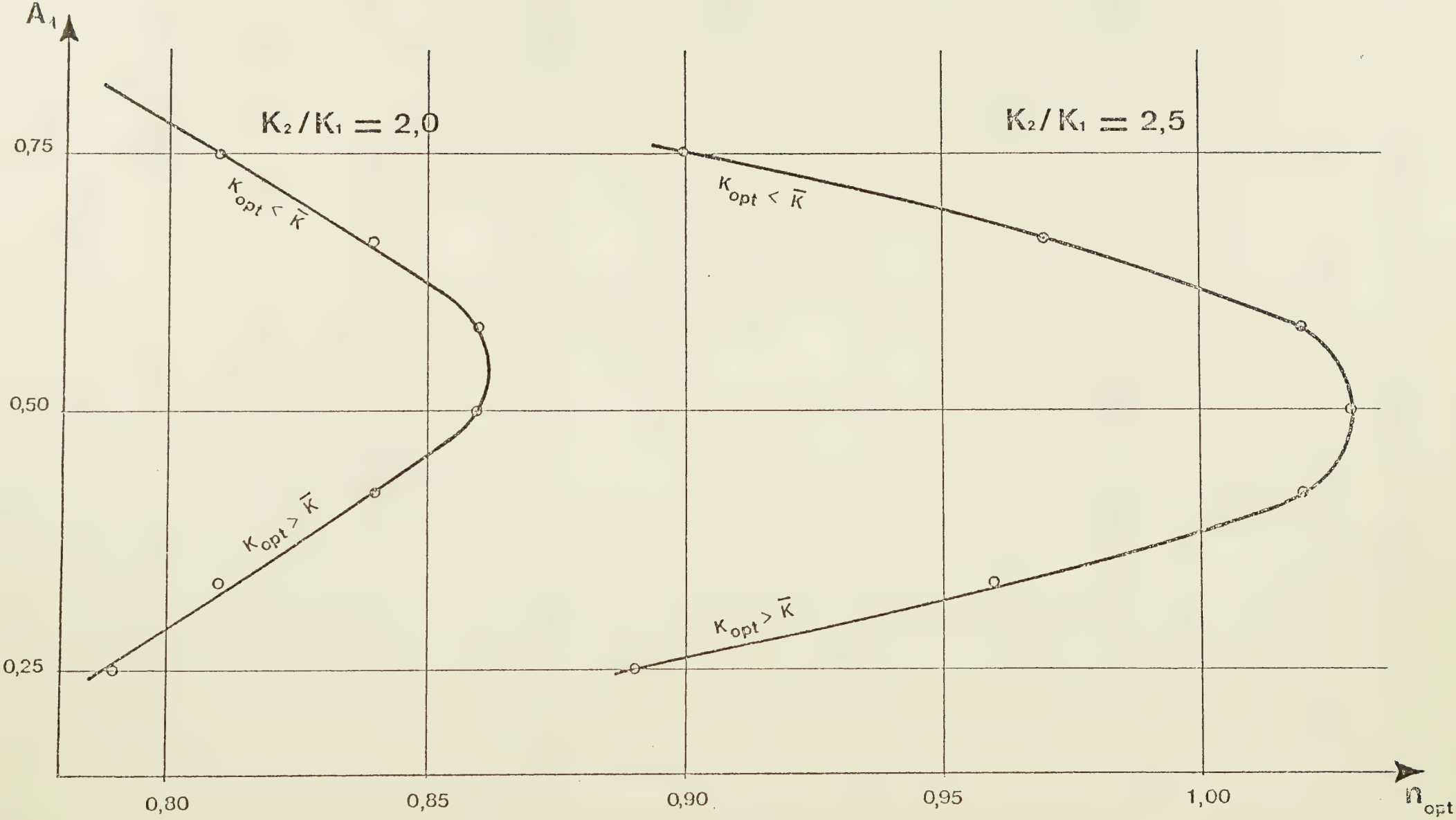


Figure VI-6:

Relation entre A_1 et n_{opt} pour deux valeurs du rapport K_2/K_1 (exposant des cinétiques composantes égal à 2/3).

à $A_1 < 1/2$ (la fraction la plus lente est la moins abondante).et l'autre à $A_1 > 1/2$ (la fraction la plus lente est la plus abondante).

La connaissance du rapport $K_{opt}/\bar{K}$ (où $\bar{K} = \frac{K_1 + K_2}{2}$) permet, dans la pratique, de choisir la branche correspondant au cas étudié.

Le tableau VI-5 montre l'évolution du rapport $K_{opt}/\bar{K}$ avec A_1, pour $\frac{K_2}{K_1}$ égal à 2 et 2,5.

K_2/K_1 \ A_1	1/4	2/3	5/12	1/2	7/12	2/3	3/4
2	1,22	1,16	1,11	1,05	0,99	0,92	0,85
2,5	1,32	1,27	1,21	1,12	1,02	0,90	0,80

Tableau VI-5: valeurs de $K_{opt}/\bar{K}$

Les branches inférieures des courbes de la figure VI-6 correspondent au cas où le paramètre de vitesse de la courbe composée K_{opt} est supérieur à la valeur moyenne $\bar{K}$ des paramètres de vitesse des cinétiques composantes.

Comme le montre le tableau VI-5, le rapport $K_{opt}/\bar{K}$ ne passe pas, en toute rigueur, par la valeur 1,00 pour $A_1 = 1/2$. La valeur exacte de ce rapport, au sommet de la courbe, pourra être calculée par chacun avec précision, pour le cas qui l'intéresse. Mais de par la présence du sommet, il est impossible de déterminer avec quelque précision la valeur de A_1, après calcul de n_{opt}, si A_1 est voisin de 1/2: l'utilisation de notre méthode est exclue pour cette zone.

Application

Dissolution d'un échantillon de 10 g de sulfate de cuivre, dans les conditions d'agitation du paragraphe VI-2-a. L'échantillon comprend 3,33 g

de grains appartenant à la fraction granulométrique "32" ($\bar{d}_o$ = 1,125 mm) et 6,67 g à la fraction "29" ($\bar{d}_o$ = 0,565 mm).

D'où:

$$A_1 = 1/3 \qquad A_2 = 2/3$$

valeurs qu'il faudra retrouver.

L'étude de la dissolution du sulfate de cuivre a montré (tableau IV-6) que ces deux fractions se comportent sensiblement comme des sphères homogènes bien agitées (n ≃ 2/3) et ont respectivement pour coefficient de vitesse:

$$\left| \begin{array}{l} K_1 = 2{,}18 \text{ mn}^{-1} \\ K_2 = 4{,}25 \text{ mn}^{-1} \end{array} \right.$$

D'où:

$$\frac{K_2}{K_1} = 1{,}95 \simeq 2$$

L'échantillon composite a été soumis à dissolution dans l'eau, à 25°C, dans les mêmes conditions d'agitation que les expériences ayant conduit aux résultats du tableau IV-6.La courbe cinétique a été traitée et donne:

$$\left| \begin{array}{l} n_{opt} = 0{,}83 \\ K_{opt} = 3{,}62 \text{ mn}^{-1} \end{array} \right.$$

Le graphique de la figure VI-5, correspondant à $K_2/K_1 = 2$, donne pour un exposant optimal 0,83:

$$\boxed{A_1 = 0{,}39}$$

$$\boxed{A_2 = 0{,}61}$$

On peut considérer ce résultat comme satisfaisant: précision de 10 p. cent sur la fraction la plus abondante.

VI-4°) Conclusions

Le calcul d'optimisation développé au chapitre II permet de distinguer les vitesses d'évolution K_1 et K_2 de deux cinétiques superposées et indépendantes. Cette possibilité repose sur l'assimilation de la courbe cinétique composée à une solution de l'équation différentielle:

$$\frac{dx}{dt} = K (1 - x)^n$$

chacune des deux cinétiques composantes répondant elles-mêmes à cette équation.

Cette assimilation est licite et féconde si l'exposant n des cinétiques composantes est compris entre 0,5 et 1,5 et le rapport K_2/K_1 de leur coefficient de vitesse compris entre 1 et 5.

Si les proportions A_1 et A_2 des cinétiques composantes sont connues, on peut déduire de l'exposant n_{opt} et du paramètre de vitesse K_{opt} de la courbe cinétique expérimentale composée, les valeurs K_1 et K_2 des paramètres de vitesse des cinétiques composantes. Le passage des valeurs n et K optimales aux paramètres de vitesse requiert des graphiques adaptés, que chacun pourra construire sans peine, et avec toute la précision désirée, grâce aux moyens de calculs modernes.

Nous avons illustré l'efficacité de cette méthode par des exemples de dissolution d'échantillons de sulfate de cuivre contenant des grains de deux tailles différentes. Nous avons pu remonter, avec une bonne précision, à la vitesse de dissolution de chaque fraction granulométrique.

La connaissance du rapport des paramètres de vitesse K_2/K_1 permet inversement de déterminer la proportion A_1 et A_2 des cinétiques composantes dans le phénomène global, avec une précision qui peut être plus précaire.

Les raisonnements développés au cours de ce chapitre ont supposé un exposant n identique pour les deux cinétiques composantes. Si celles-ci relèvent d'exposants n_1 et n_2 distincts, mais connus, la méthode est applicable de la même façon après construction des graphiques correspondants.

Rappelons enfin que tous les calculs développés au cours des chapitres II et IV sont transposables immédiatement aux cinétiques en milieux homogènes, régies par l'équation différentielle:

$$\frac{dx}{dt} = - K x^n$$

REFERENCES BIBLIOGRAPHIQUES

A1	AKSEL'RUD	Zh. Fiz. Khim. 27, 1445 (1953)
A2	ALLEN	Phil. Mag. 50, 323 (1900)
B1	BARKER, TREYBAL	A. I. Ch. E. Journal 6, 289 (1960)
B2	BATCHELOR	Proc. Cambridge Phil. Soc. 47, 359 (1951)
B3	BERTHOUD	J. Chim. Phys. 10, 625 (1912)
B4	BRUNER, TOLLOCZKO	Z. Anorg. Chem. 56, 58 (1906)
B5	BRUNNER	Z. Phys. Chem. 51, 494 (1905)
C1	CALDERBANK	"Mixing" II (voir U1)
C2	CELEDA, GOMEZ LARA	J. Inorg. Nucl. Chem. 27, 2561 (1965)
D1	DAVION	Ann. Chim. (Paris) 8, 259 (1953)
F1	FRIEDLANDER	A. I. Ch. E. Journal 3, 43 (1957)
F2	FROESSLING	Beitr. Geophys. 32, 170 (1938)
H1	HABASHI	" Principle of extractive Metallurgy " Vol. 1 - Sc. Publishers (Paris)
H2	HARRIOTT	A. I. Ch. E. Journal 8,93 (1962)
H3	HEYMANN	Z. Phys. Chem. 81, 204 (1913)
H4	HIXSON, BAUM	Ind. Engng Chem. 36, 528 (1944)
H5	HIXSON, CROWELL	Ind. Engng Chem. 23, 923 (1931)
H6	HIXSON, CROWELL	Ind. Engng Chem. 23, 1002 (1931)
H7	HIXSON, CROWELL	Ind. Engng Chem. 23, 1160 (1931)
H8	HUBER, REID	Ind. Eng. Chem. 18, 535 (1926)
H9	HUGHMARK	Chem. Engng Sc. 24, 291 (1969)
J1	JABLEZYNSKI	Z. Phys. Chem. 64, 748 (1908)
J2	JOHNSON, HUANG	A. I. Ch. E. Journal 2, 412 (1956)
K1	KANEVSKII	Radiokhimiya 8, 664 (1966)

K2 KANEVSKII, SHATALOV, FEDOROV
Khim. Trans. Oskolochnykh Elem. Akad. Nauk.SSSR
Otd. Obshch. Tekh. Khim. 35 (1967)

K3 KANEVSKII, SHATALOV, FEDOROV
Khim. Trans. Oskolochnykh Elem. Akad. Nauk. SSSR
Otd. Obshch. Tekh . Khim. 41 (1967)

K4 KARAZHANOV Zhur. Fiz. Khim. 38(4), 921 (1964)
[Russ. J. Phys. Chem. 497 (1964)]

K5 KNEULE Chem. Ing. Tech. 28, 221 (1956)

M1 MURPHEE Ind. Engng Chem. 15, 148 (1923)

N1 NARAYANAN, BHATIA, GUHA, RAO
Chem. Engng Sc. 24, 223 (1969)

N2 NERNST Z. Phys. Chem. 47, 52 (1904)

N3 NOYES, WHITNEY J. Am. Chem. Soc. 19, 930 (1897)

O1 OYAMA Chem. Eng. (Tokyo) 20, 575 (1956)

O2 OYAMA, ENDOH Chem. Eng. (Tokyo) 20, 666 (1956)

P1 PASCAL " Nouveau traité de Chimie Minérale "XIII - 2,1368

R1 ROMANKIW, DE BRUYM " Unit Processes in Hydrometallurgy " 45 (1963)

S1 SHCHUKAREV J. Russ. Phys. Chem. Soc. 28, 604 (1896)

S2 STOKES " Hydrodynamics " Dover (N.Y.) 598 (1945)

U1 UHL, GRAY " Mixing - Theorie and practice "
I et II - Ac. Press. - (1966-67)

V1 VALENTON Zeit. für Krystall. 59, 135 et 335 (1924)
60, 1 (1924)

V2 VAN NAME, HILL Am. J. Sci. 42, 301 (1916)

W1 WILDERMAN Phil. Mag. 18, 538 (1909)
Z. Phys. Chem. 66, 445 (1909)

W2 WOOD, WHITTEMORE, BADGER
Chem. Met. Eng. 27, 1176 (1922)

Z1 ZDANOVSKII Zh. Fiz. Khim. 20, 379 (1946)

Z2 ZDANOVSKII, IMAMUTDINOVA

Zh. Fiz. Khim. 37, 1095 et 1288 (1963)
[Russ. J. Phys. Chem. 574 et 686 (1963)]

Z3 ZWIETERING Chem. Eng. Sci. 8, 244 (1958)